

**Darstellung substituierter 1.3-Diketone
aus der 1-Benzothiepin-, 1-Benzothiepin-1.1-dioxid-
und 1-Benzoxepin-Reihe und Untersuchung ihrer
Enolisierungseigenschaften**

von

Bernd Appler

aus

Schwabach

1972 # 208

**Darstellung substituierter 1.3-Diketone
aus der 1-Benzothiepin -, 1-Benzothiepin-1.1-dioxid -
und 1-Benzoxepin - Reihe und Untersuchung ihrer
Enolisationseigenschaften**

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Bernd Appler

aus

Schwabach

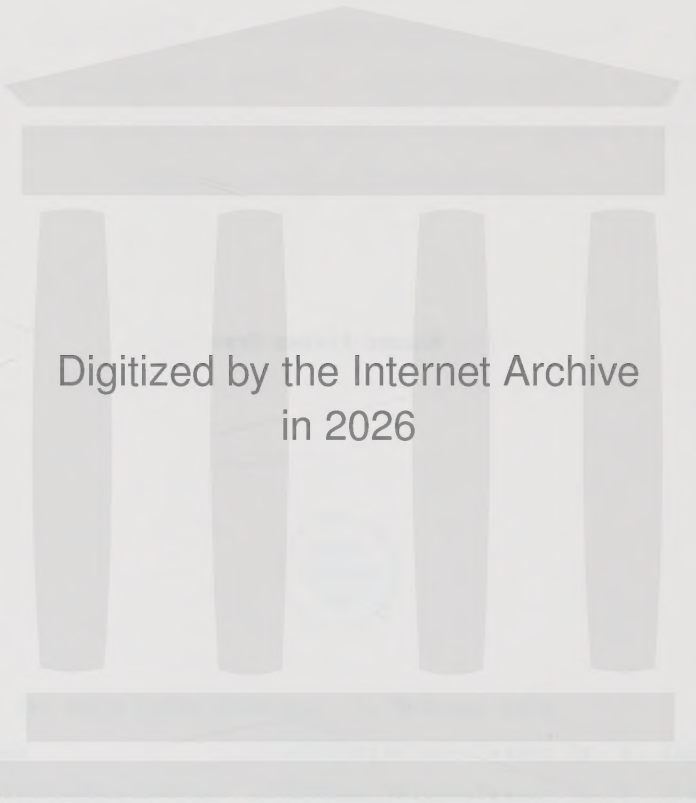
Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 1. Februar 1972

Dekan : Universitätsprofessor Dr. K. Jacobs
Erstberichterstatte r : Universitätsprofessor Dr. H. Hofmann
Zweitberichterstatte r : Universitätsprofessor Dr. G. Hesse

Meiner lieben Frau



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof.
Dr. H. Hofmann, bin ich für die vielen
wertvollen Anregungen und sein stets för-
derndes Interesse am Fortgang der Arbeit
zu größtem Dank verpflichtet.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

=====

Seite

Zusammenfassung	1
---------------------------	---

Theoretischer Teil

Das Keto - Enol - Gleichgewicht	5
---	---

a) Gleichgewichtslage bei nichtcyclischen Ketonen .	5
---	---

b) Cyclische Verbindungen	7
-------------------------------------	---

c) Heterocyclische β -Sieben-Ring-Diketone . . .	10
--	----

d) Ausgang und Zielsetzung der Arbeit	13
---	----

<u>Diskussion der eigenen Ergebnisse</u>	17
--	----

a) Versuche in der 1-Benzothiepin-Reihe	17
---	----

1. Darstellung substituierter α -Aryliden-ketone A .	17
---	----

2. Darstellung der α -Epoxy-ketone B	19
---	----

3. Darstellung der 7-Ring-Diketone C	21
--	----

3.1. Struktur der Diketone und ihre Reaktion mit Diazomethan	26
---	----

3.1.1. Struktur der Monoenoläther E	28
---	----

b) Versuche in der 1-Benzothiepin-1.1-dioxid-Reihe .	30
--	----

1. Darstellung der α -Epoxy-Ketone F	30
---	----

2. Darstellung der 7-Ring-Diketone G	32
--	----

2.1. Die Struktur der 7-Ring-Diketone	33
---	----

3. Die Reaktion mit Diazomethan	35
---	----

4. Versuch zur Umlagerung von 3.5-Dimethoxy-4-phenyl- 1-benzothiepin-1.1-dioxid (32)	37
---	----

	Seite
c) Versuche in der 1-Benzoxepin-Reihe	40
1. Darstellung substituierter α -Aryliden-ketone J	40
2. Darstellung der α -Epoxy-ketone K	42
3. Darstellung der 7-Ring-Diketone L	43
3.1. Struktur der Diketone in Abhängigkeit verschieden substituierter Phenylreste an C ₄	44
3.1.1. Methylsubstitution	44
3.1.2. Chlorsubstitution	46
3.1.3. Methoxysubstitution	46
4. Die Reaktion der Diketone L mit Diazomethan	47
4.1. Keine Reaktion	47
4.2. Bildung zweier isomerer Monoenoläther M ₁ und M ₂	48
4.3. Bildung des Monoenoläthers der Struktur M ₁	50
d) Vergleichende Betrachtung der untersuchten Diketone	52
e) Kondensation von Chromanon-(4) und 1-Thio-chromanon- -(4) mit Furfurol	58
1. Darstellung von 3-(2-Furfuryliden)-chromanon-(4) (58)	58
2. Spiro[chromanon-(4)-3.3'-(4'-furyl-(2))- pyrazolin-(2)] 61	59
3.1. trans-3-(2-Furfuryliden)-1-thio-chromanon-(4) (59)	61
3.2. cis-3-(2-Furfuryliden)-1-thio-chromanon-(4) (60)	61
<u>Diskussion der Spektren</u>	63
I. Spektren aus der 1-Benzothiepin-Reihe	64

II. Spektren aus der 1-Benzothiepin-1,1-dioxid-Reihe	71
Massenspektren der Verbindungen 8, 12 und 15 . . .	80
III. Spektren aus der 1-Benzoxepin-Reihe . . .	83
IV. Spektren der Verbindungen 22, 58, 59, 60 und 61 .	95
<u>Experimenteller Teil</u> . . .	103
Verbindungen der 1-Benzothiepin-Reihe . . .	105
Verbindungen der 1-Benzothiepin-1,1-dioxid-Reihe .	123
Verbindungen der 1-Benzoxepin-Reihe . . .	132
3-(2-Furfuryliden)-chromanon-(4) (58) . . .	149
<u>Literaturverzeichnis</u> . . .	153

Zusammenfassung

Im ersten Teil der Arbeit wird die Darstellung von 4-(2-Methyl-phenyl)-2.3.4.5-tetrahydro-1-benzothiepin-dion-(3.5) und 4-(4-Methyl-phenyl)-2.3.4.5-tetrahydro-1-benzothiepin-dion-(3.5) beschrieben. Die beiden Diketone zeigen in den IR-Spektren (Chloroform) keine Enolisation. Sie verhalten sich somit wie das unsubstituierte 4-Phenyl-2.3.4.5-tetrahydro-1-benzothiepin-dion-(3.5). Anschließend wird die Reaktion dieser β -Diketone mit Diazomethan untersucht. Dabei wird jeweils ein Monoenoläther erhalten, der die Methoxygruppe an C₅ trägt. Diese Reaktion ist unabhängig von Substituenten der Phenylgruppe an C₄.

Der zweite Teil behandelt die Darstellung von 4-(4-Methyl-phenyl)-2.3.4.5-tetrahydro-1-benzothiepin-dion-(3.5)-1.1-dioxid. Dieses Diketon wird anschließend mit den bereits bekannten Verbindungen 4-Phenyl-2.3.4.5-tetrahydro-1-benzothiepin-dion-(3.5)-1.1-dioxid sowie 4-(4-Fluor-phenyl)-2.3.4.5-tetrahydro-1-benzothiepin-dion-(3.5)-1.1-dioxid verglichen. Dabei wird in Chloroformlösung eine fallende Enolisationstendenz in der Reihe (4-Fluor-, 4-Wasserstoff-, 4-Methyl-)phenyl substituiertes β -Diketon gefunden. Die danach folgende Umsetzung dieser drei Diketone mit Diazomethan

führt jeweils zu Dienoläthern der Struktur 3.5-Dimethoxy-4-aryl-1-benzothiepin-1.1-dioxid. Das Ergebnis der Reaktion ist unabhängig von der Substitution am Arylrest.

Der dritte Teil der Arbeit befaßt sich mit der Synthese von 4-Aryl-2.3.4.5-tetrahydro-1-benzoxepin-dionen-(3.5) und der Untersuchung des Keto-Enol-Gleichgewichtes. Dabei wird festgestellt, daß ein ortho-substituierter Arylrest das Vorliegen einer freien Enolform begünstigt, wobei ein starkes Abfallen des Enolisationsgrades in der Reihe o-Methyl-, o-Chlor- und o-Methoxy-Substitution festgestellt wird. Die erste Verbindung ist überwiegend, die letzte nicht mehr enolisiert. Zum Vergleich werden die entsprechenden p-Chlor- und p-Methyl-substituierten Diketone untersucht. Sie zeigen in Chloroform keine Enolisation.

Im Folgenden wird die Reaktion der obigen β -Diketone mit Diazomethan beschrieben. Dabei wird gefunden, daß diejenigen Diketone, die in Chloroformlösung eine Enolisation zeigen, ein Gemisch zweier isomerer Monoenoläther geben. Dabei handelt es sich um 3-Methoxy-4-aryl-2.5-dihydro-1-benzoxepin-5-on und 5-Methoxy-4-aryl-2.3-dihydro-1-benzoxepin-3-on. Die nicht enolisierenden Diketone der Benzoxepin-Reihe geben mit Diazomethan keine Umsetzung mit

Ausnahme von 4-(4-Chlor-phenyl)-2.3.4.5-tetrahydro-1-benzoxepin-dion-(3.5). Dieses Diketon liefert 5-Methoxy-(4-chlor-phenyl)-2.3-dihydro-1-benzoxepin-3-on.

Der vierte Teil beschreibt die Kondensation von 1-Thio-chromanon-(4) sowie Chromanon-(4) mit Furfurol. Dabei wird mit Chromanon-(4) 3-(2-Furfuryliden)-chromanon-(4) erhalten. Mit 1-Thio-chromanon-(4) entsteht neben dem transkonfigurierten 3-(2-Furfuryliden)-1-thio-chromanon-(4) die stereoisomere cis-Verbindung. 3-(2-Furfuryliden)-chromanon-(4) reagiert als α - β ungesättigte Carbonylverbindung unter Bildung von Spiro [chromanon-(4)-3.3'-(4'-furyl-(2))-pyrazolin-(2)] bei der Behandlung mit Diazomethan.

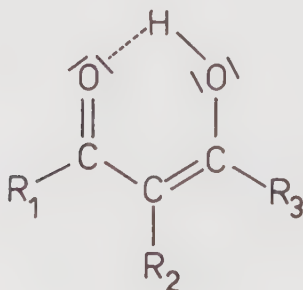
T H E O R E T I S C H E R
=====

T E I L
=====

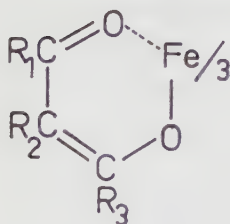
Das Keto - Enol - Gleichgewicht

a) Gleichgewichtslage bei "nicht-cyclischen" Carbonylverbindungen

Die Lage des Keto-Enol-Gleichgewichtes ist bereits von vielen Autoren untersucht worden. Die Arbeiten befaßten sich jedoch hauptsächlich mit einfachen Ketonen oder offenkettigen β -Dicarbonylverbindungen ¹⁻⁸). Die letzteren enolisieren dann sehr leicht, wenn das gebildete Enol eine cis-Struktur aufweist. Bei dieser Anordnung ist die Ausbildung intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen möglich, die eine energetische Begünstigung der Enolisation bewirken.

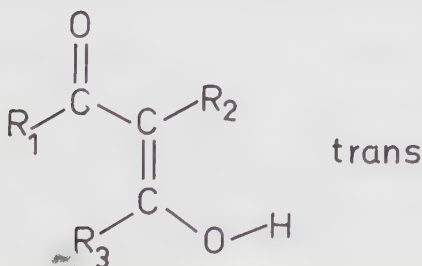


Die cis-Anordnung findet man auch bei der Eisen-III-chlorid-reaktion. Hierbei werden Eisen-Enolat-Komplexe folgender Struktur gebildet. Für diese Komplexbildung ist



die Ausbildung eines Ringes erforderlich. Sie ist deshalb charakteristisch für ein cis-Enol und wird von trans-Enolen nicht gegeben.

Bei einem trans-Enol ist eine Stabilisierung der Struktur durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen nicht möglich. Diese Anordnung wird deswegen bei offenkettigen β -Diketonen normalerweise auch nicht beobachtet ^{9,10}).



b) Cyclische Verbindungen

Cyclischen 1.3-Diketonen ist die Ausbildung einer cis-Enolform aufgrund ihrer Struktur nicht möglich. Da sie nur trans-Enolformen ausbilden können, entfällt die Möglichkeit der Stabilisierung einer Enolform durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung; Wasserstoffbrücken sind hier nur intermolekular mit einem hydroxylhaltigen Lösungsmittel, wie Methanol oder dem Enol-OH eines anderen Moleküls möglich.

So liegen Cyclobutan-dion-(1.3) und Cyclopentan-dion-(1.3) in Methanol enolisiert vor ¹¹⁾. Das ¹H-NMR-Spektrum von Cyclobutan-dion-(1.3) in CDCl₃ zeigt jedoch nur ein Signal bei 3,86 τ .

Damit sind die beiden Methylengruppen identisch, eine Enolform also ausgeschlossen. Die allenfalls noch zu diskutierende Möglichkeit eines raschen "Durchschwingens" zwischen beiden Strukturen

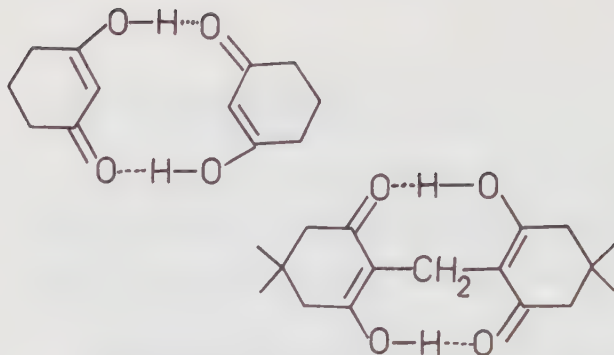


wird durch das IR- Spektrum (Chloroform) ausgeschlossen. Dieses zeigt nur einen sehr geringen Enolanteil ¹²⁾.

Cyclopenten-dion-(1.3) enolisiert nicht ¹³⁾. Dies hat jedoch andere Gründe: Die Enolform hätte eine Cyclopentadien-Struktur, deren Instabilität als 4 π -System bekannt ist.

Das bei Weitem am besten untersuchte System dieser Reihe ist Cyclohexan-dion-(1.3). IR-Messungen zeigten ein Gleichgewicht zwischen Keto- und Enol-Form ¹⁴⁾. Neuere ¹H-NMR-Untersuchungen von C y r und R e e v e s ¹⁵⁾ und ¹⁷O-NMR- sowie UV-Spektren von Y o g e v und M a z u r ¹⁶⁾ zeigten, daß man Keto-Enol-Tautomerien von Cyclohexan-dion-(1.3) in Cyclohexan und Chloroform am besten als Gleichgewicht zwischen monomerer Keto-Form, monomerer Enol-Form und dimerer Enol-Form beschreiben kann. Bei sehr geringer Konzentration dominiert die Keto-Form. Bei einer Konzentration von $2 \cdot 10^{-5}$ Mol in Cyclohexan findet man ca. 5 %, bei $8 \cdot 10^{-4}$ Mol ca. 40 % Enol-Form. Bei höheren Konzentrationen bilden sich aus den Enolen höhere Agglomerate.

Das dimere Enol stabilisiert sich wahrscheinlich durch intermolekulare Wasserstoffbrücken, ein Befund, wie er von dem Addukt aus Formaldehyd und Dimedon bekannt ist ¹⁷⁾.



Während die Fünf- und Sechs-Ring β -Diketone in fester Form vollständig enolisiert sind, konnte beim Cycloheptadion-(1.3), das eine Flüssigkeit ist, dergleichen nicht festgestellt werden ¹⁸⁾. Das IR-Spektrum (Film) zeigt nur die normalen C=O Valenzschwingungsbanden bei 1709 und 1724 cm^{-1} .

Der entsprechende Befund wurde beim 2-Phenyl-cycloheptadion-(1.3) gemacht ¹⁹⁾. Auch hier findet man im IR-Spektrum (Tetrachlorkohlenstoff) keine Anzeichen für OH-Schwingungen, sondern nur die zwei Ketobanden bei 1695 und 1720 cm^{-1} .

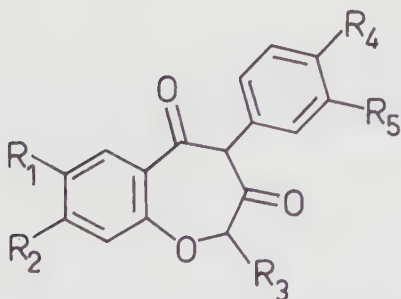
Eine Untersuchung, die am 2-Phenyl-cyclooctadion-(1.3) durchgeführt wurde, brachte das gleiche Ergebnis ($\nu_{\text{C=O}}$: 1680 und 1705 cm^{-1}) ²⁰⁾.

Eine Erklärung für dieses völlig andere Verhalten der Sieben- und Acht-Ringe im Gegensatz zu ihren fünf- und sechsgliedrigen Homologen zeigt das Betrachten der Stuart-Briegleb-Modelle. Nach ²¹⁾ führt bei den Sieben- und Acht-Ring-Diketonen die Einführung einer Doppelbindung zu

einer beträchtlichen sterischen Versteifung, verbunden mit einem großen Mobilitätsverlust. Damit resultiert für die Enolform ein Entropieverlust, der offenbar den durch intermolekulare Brückenbindung zwischen zwei enolisierten Molekülen erzielbaren Energiegewinn übersteigt. Erst bei Verwendung sehr polarer Medien wird das Gleichgewicht zu Gunsten der Enolform verschoben.

c) Heterocyclische β -Sieben-Ring-Diketone

H o f m a n n ²²⁾ stellte substituierte Benzoxepin-dione folgender Struktur dar



mit

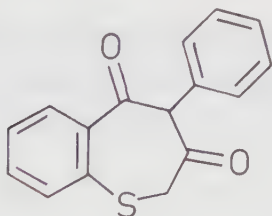
R_1	R_2	R_3	R_4	R_5
H	H	H	H	H
H	OCH ₃	H	OCH ₃	OCH ₃
CH ₃	H	CH ₃	H	H
H	H	C ₆ H ₅	H	H

Bei diesen Diketonen wurde kein Anzeichen für das Vorliegen einer enolischen Hydroxylgruppe gefunden. Das IR-Spektrum (KBr) zeigt nur zwei Carbonylbanden bei 1740 - 1730 und 1688 - 1668 cm^{-1} .

Zu gleichen Ergebnissen kamen später T y m a n n und P i c k l e s s ²³⁾ bei weiteren Diketonen der 1-Benz-oxepin-Reihe.

Sie konnten bei 7-Brom-2.8-dimethyl-2.3.4.5-tetrahydro-1-benzoxepin-dion-(3.5) sowie 2.8-Dimethyl-2.3.4.5-tetrahydro-1-benzoxepin-dion-(3.5) ebenfalls keine Enolform finden.

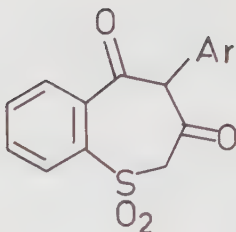
H. W e s t e r n a c h e r ²⁴⁾ stellte ein β -Diketon der 1-Benzothiepin-Reihe, 4-Phenyl-2.3.4.5-tetrahydro-1-benzothiepin-dion-(3.5), dar.



Er fand, daß auch diese Verbindung in unpolaren Lösungsmitteln nicht enolisiert.

Den gleichen Befund machte P a r h a m ²⁵⁾ an einem weiteren Vertreter dieser Reihe, dem 2-Methyl-2.3.4.5-tetrahydro-1-benzothiepin-dion-(3.5). Man findet im IR-Spektrum (Chloroform) nur die Carbonylbanden bei 1710 und 1670 cm^{-1} .

Dagegen wurden in IR-Spektren (KBr und Fluorolube) der β -Diketone der 1-Benzothiepin-1,1-dioxid-Reihe neben den Banden der Diketoform auch solche der Enole gefunden ²⁶⁾.

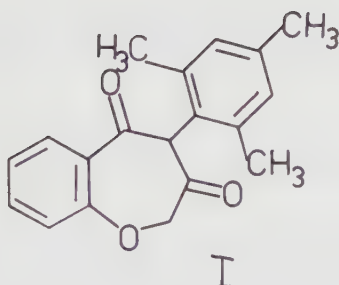


Bei diesen Verbindungen bewirkt die stark elektronegative Sulfongruppierung eine große Aciditätssteigerung der benachbarten Wasserstoffatome, wodurch die Enolisation sehr begünstigt wird.

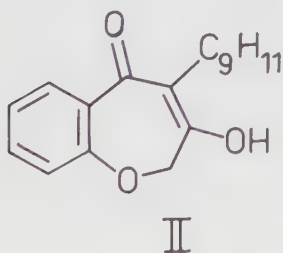
Eine umfassende Darstellung über alle bisher durchgeführten Arbeiten über die Keto-Enol-Tautomerie findet man bei P a t a i ²⁷⁾.

d) Ausgang und Zielsetzung der Arbeit

Bei den Sieben-Ring β -Diketonen wurden bisher weder in der isocyclischen- noch in der 1-Benzoxepin- oder 1-Benzothiepin - Reihe in unpolaren Lösungsmitteln Enolformen gefunden. Deswegen bedeuteten die Eigenschaften des vor kurzem von H a b e r s t r o h ²⁸⁾ dargestellten Diketons eine Überraschung.



Nach spektralen Untersuchungen kommt 4-(2.4.6-Trimethyl-phenyl)-2.3.4.5-tetrahydro-1-benzoxepin-dion-(3.5) nicht die Struktur I sondern die des Monoenols II zu.



So findet man im IR-Spektrum (Chloroform) eine OH-Valenzschwingungsbande bei 3515 cm^{-1} neben einer Carbonylbande bei 1688 cm^{-1} .

In der vorliegenden Arbeit sollte deshalb eine Antwort auf folgende Fragen gefunden werden:

1. Einflüsse der Struktur

Die ortho-ortho'-Substitution durch zwei Methylgruppen bedingt eine senkrechte Einstellung des Phenylrestes zum Benzoxepin-Ring. Diese Anordnung sollte auch von anderen orthosubstituierten Arylresten gegeben werden, vorausgesetzt, die Substituenten haben mindestens die gleiche Raumerfüllung wie der Methylrest. Dies ist bei Chlor und der Methoxygruppe der Fall. Wenn die von H a b e r s t r o h ²⁹⁾ gefundene Enolisation eine reine Folge sterischer Effekte ist, müßten sämtliche Diketone mit einem ortho-substituierten Arylrest ungefähr den gleichen Enolisationsgrad aufweisen. Die Darstellung von 4-(2-Chlor-phenyl)-2.3.4.5-tetrahydro-1-benzoxepin-dion-(3.5) (51) und 4-(2-Methoxy-phenyl)-2.3.4.5-tetrahydro-1-benzoxepin-dion-(3.5) (53) sollte dies klären.

2. Induktive Effekte

Der Einfluß induktiver Substituenteneffekte sollte durch die Darstellung der Diketone mit parasubstituiertem Arylrest untersucht werden, da die para-Substitution einen

wesentlich geringeren induktiven Einfluß als die ortho-Substitution erwarten lässt.

3. Umsetzungen mit Diazomethan

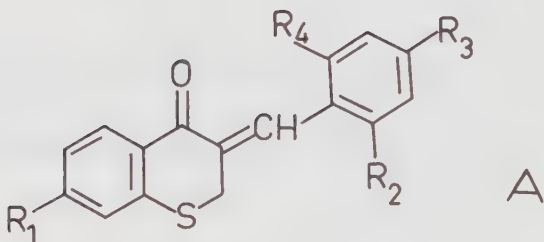
Diazomethan reagiert mit der Enolform eines Ketons unter Bildung des entsprechenden Enoläthers. Die Umsetzung der obigen Diketone mit ätherischer Diazomethanlösung sollte deshalb weitere Aufschlüsse über die Enolisation und Struktur der Enolformen ermöglichen.

Die erhaltenen Ergebnisse sollten mit den entsprechenden Aussagen der in der 1-Benzothiepin- und 1-Benzothiepin-1,1-dioxid - Reihe gemachten Untersuchungen verglichen werden.

Diskussion der eigenen Ergebnisse

a) Versuche in der 1-Benzothiepin-Reihe

1. Darstellung substituierter α -Aryliden-ketone A



Die Darstellung erfolgte nach Dann und Hofmann³⁰⁾.

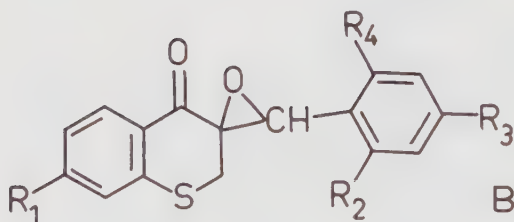
Tab. 1 Substituierte α -Aryliden-ketone und ihre
Carbonylbande (in KBr)

Verb.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	$\nu_{\text{C=O}}$ cm ⁻¹
1	H	H	CH ₃	H	1680
2	H	Cl	H	H	1658
3	H	Cl	H	Cl	1663
4	H	Benzyl- oxy	H	H	1660
5	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	1665
6	H	CH ₃	H	H	1663
7	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	1645

Die Verbindung 3 konnte nur durch alkalische Kondensation erhalten werden ³¹⁾. Nicht dargestellt werden konnten die Kondensationsprodukte mit 2-Chlor-5-nitro-benzaldehyd, 2.4-Dinitrobenzaldehyd, Pyridin-2-al und o-Phtalaldehyd.

Bei diesen Versuchen wurden sowohl bei der sauren als auch bei der basischen Kondensation nur die Ausgangsmaterialien zurückerhalten.

2. Darstellung der α -Epoxy-ketone B



Die Verbindungen 8 bis 14 wurden nach Weitz und Scheffer³²⁾ mit alkalischem Wasserstoffperoxid in Methanol dargestellt.

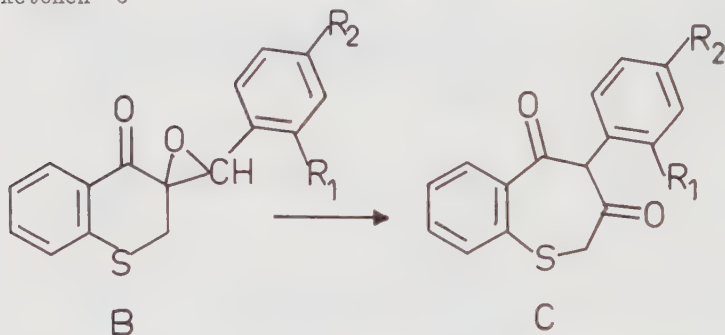
Die Epoxidation der α -Aryliden-ketone 1 bis 7 verlief in allen Fällen glatt.

Tab. 2. Substituierte α -Epoxy-ketone und ihre Carbonylbande (in KBr)

Verb.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	$\nu_{\text{C=O}}$ cm ⁻¹
8	H	CH ₃	H	H	1680
9	H	H	CH ₃	H	1680
10	H	Cl	H	H	1680
11	H	Cl	H	Cl	1670
12	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	1671
13	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	1665
14	H	Benzyl- oxy	H	H	1680

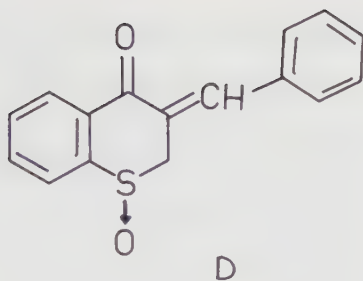
3. Darstellung der 7-Ring-Diketone C

Die Umlagerung der α -Epoxy-ketone B zu den Diketonen C



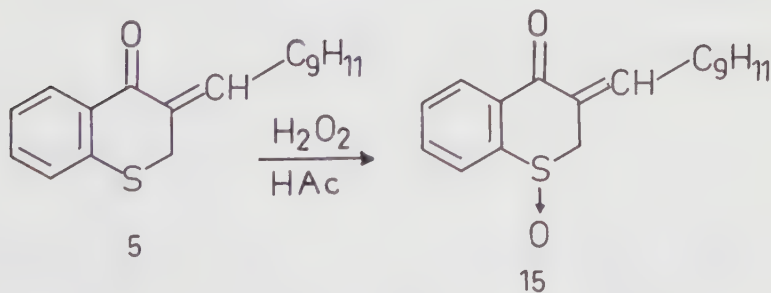
wurde mit konz. Schwefelsäure vorgenommen. Verlauf und Mechanismus dieser Reaktion sind gut bekannt³³⁾. Von den Verbindungen 8 bis 14 ließen sich jedoch nur die Verbindungen 8 und 9 umwandeln. In allen anderen Fällen wurden nur Schmierer erhalten. Umlagerungsversuche mit BF_3 -Ätherat in Benzol brachten ebenfalls kein Ergebnis.

Dieser Befund war insofern überraschend, als sich die Sauerstoffanaloga der Substanzen 10 und 12³⁴⁾ glatt in die Diketone umlagern lassen. Da außerdem bekannt war, daß Umlagerungsversuche bei den entsprechenden Sulfoxiden ergebnislos waren, wurde vermutet, daß die Behandlung der α -Arylidenketone anstatt zu den Epoxiden zu den Sulfoxiden der Struktur D



geführt hätte.

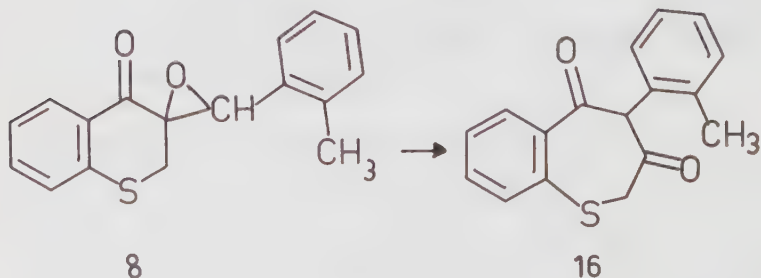
Dies wurde bei den Verbindungen 5 und 12 untersucht. 5 wurde durch gezielte Oxidation mit der stöchiometrischen Menge 30 proz. Wasserstoffperoxid in Eisessig zum Sulfoxid 3-(2.4.6-Trimethyl-benzyliden)-1-thio-chromanon-4)-1-oxid (15) oxidiert.



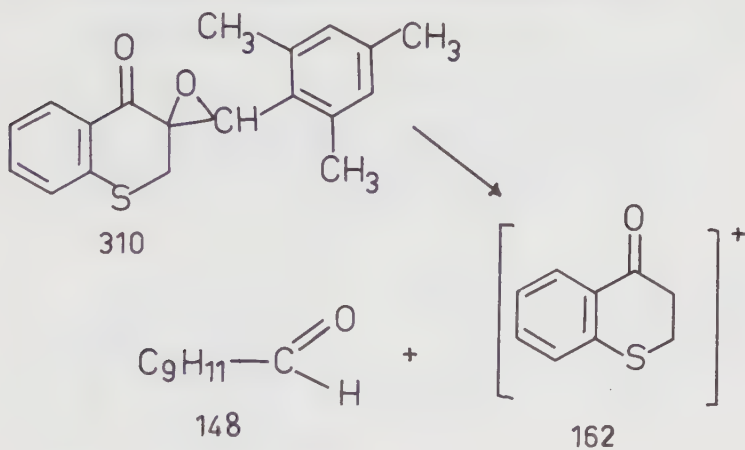
Eine Mischprobe mit 12 ergab eine deutliche Schmelzpunkts-
erniedrigung. 12 und 15 waren demnach verschiedene Ver-
bindungen. Die weitere Untersuchung wurde massenspektro-
metrisch durchgeführt, da anhand der IR- und ^1H -NMR-Spektren
keine eindeutige Strukturzuordnung möglich war.

Man findet in den Massenspektren von 12 und 15 jeweils das
erwartete Molekulargewicht von 310, nachgewiesen durch ein
kräftiges Signal für das Molekülion $\frac{m}{e}$.

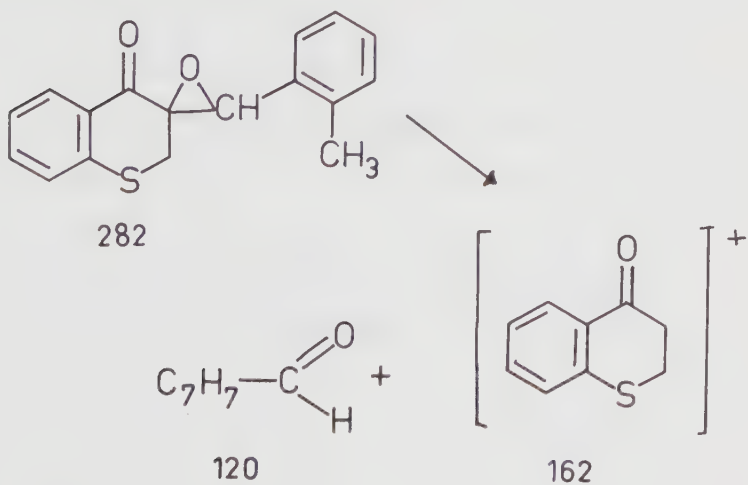
Die Fragmentierungsreaktionen unterscheiden sich jedoch er-
heblich. Bei 12 findet man das für Epoxidverbindungen der
Struktur B typische Signal für ein Ion der Massenzahl 162 -
hervorgerufen durch Zerfall des Molekülions in ein 1-Thio-
chromanon-(4)-Fragment und den neutralen Benzaldehyd. Eine
entsprechende Zerfallsreaktion tritt im Massenspektrum der
Verbindung 8 auf, bei der die Epoxidstruktur durch Ringer-
weiterung zu dem Diketon 16 außer Frage steht.



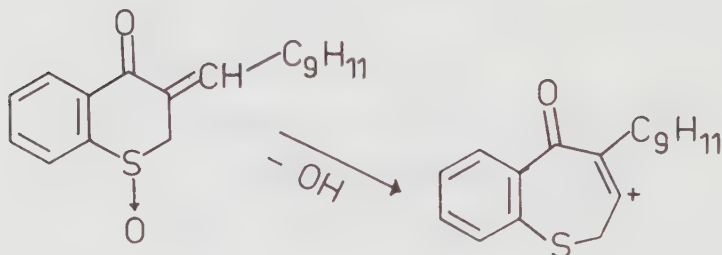
Erster Fragmentierungsschritt im Massenspektrum von 12:



Entsprechende Fragmentierung im Massenspektrum von 8:



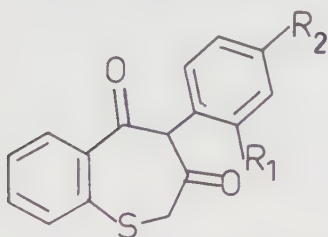
Im Massenspektrum von 15 findet man dagegen eine andere Fragmentierung. Das Signal für das Molekülion $\frac{m}{e}$ bei 310 ist wesentlich schwächer als bei 12. Das stärkste Signal wird von einem Ion der Massenzahl 293 gegeben, das durch Abspaltung eines OH-Radikals aus dem Molekülion entsteht.



Der weitere Zerfall geschieht auf mehreren Wegen; man findet eine Vielzahl an Signalen geringer Intensität.

3.1. Struktur der Diketone und ihre Reaktion mit Diazomethan

Wie das von Westernacher³⁵⁾ hergestellte 4-Phenyl-
2.3.4.5-tetrahydro-1-benzothiepin-dion-(3.5) (18) ,



16: $R_1 = \text{CH}_3$; $R_2 = \text{H}$

17: $R_1 = \text{H}$; $R_2 = \text{CH}_3$

18: $R_1 = R_2 = \text{H}$

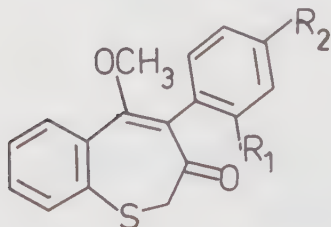
liegen auch die Diketone 16 und 17 nur in der Diketoform vor.
Die spektralen Daten sind entsprechend.

Tab. 3. Die ^1H -NMR- und IR-Daten der Diketone 16 bis 18

Verb.	4-H τ	2-H τ	$\nu_{\text{C=O}}$ cm^{-1}
16	3,5	6,5 Singulett	1730 1675
17	3,65	6,8 "	1728 1675
18	3,7	6,4 "	1732 1673

Im Gegensatz zu den weiter unten zu besprechenden Befunden in der 1-Benzoxepinreihe hat hier die Einführung eines Substituenten in ortho'-Stellung keinen begünstigenden Einfluß auf das Entstehen einer freien Enolform. Daß diese Diketone jedoch entweder in, wenn auch sehr geringem Maße, als Enole vorliegen müssen, oder sehr leicht enolisieren können, zeigen ihre Reaktionen mit ätherischer Diazomethanlösung.

Von allen 3 Diketonen 16, 17 und 18 wurden kristalline Mono-enoläther folgender Struktur erhalten.



19: $R_1 = R_2 = H$

20: $R_1 = CH_3$; $R_2 = H$

21: $R_1 = H$; $R_2 = CH_3$

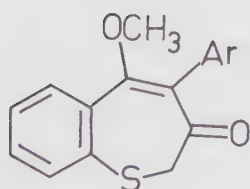
Die IR- und 1H -NMR-Daten sind in Tabelle 4 angegeben.

Tab. 4. Die ^1H -NMR- und IR-Daten der Verbindungen 19 bis 21

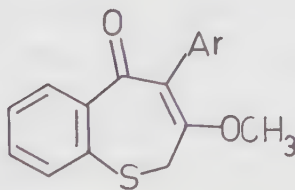
Verb.	2-H τ	OCH_3 τ	CH_3 τ	$\overset{\vee}{\text{C}}-\text{OC}$ cm^{-1}	$\overset{\vee}{\text{C}}=\text{O}$ cm^{-1}
19	6,6 Sing.	6,85 Sing.	/	1100	1645
20	6,55 "	6,82 "	7,80	1100	1650
21	6,55 "	6,82 "	7,70	1100	1645

3.1.1. Struktur der Monoenoläther E

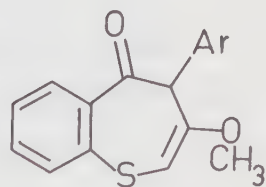
Für die Monoenoläther sind drei Strukturen möglich:



E_1



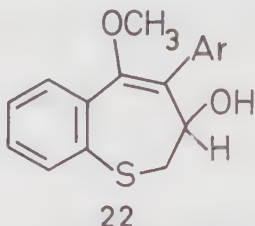
E_2



E_3

Davon kann man die Struktur E_3 mit Sicherheit ausschließen, da im ^1H -NMR-Spektrum die beiden H-Atome des Heteroringes als Singulett auftreten.

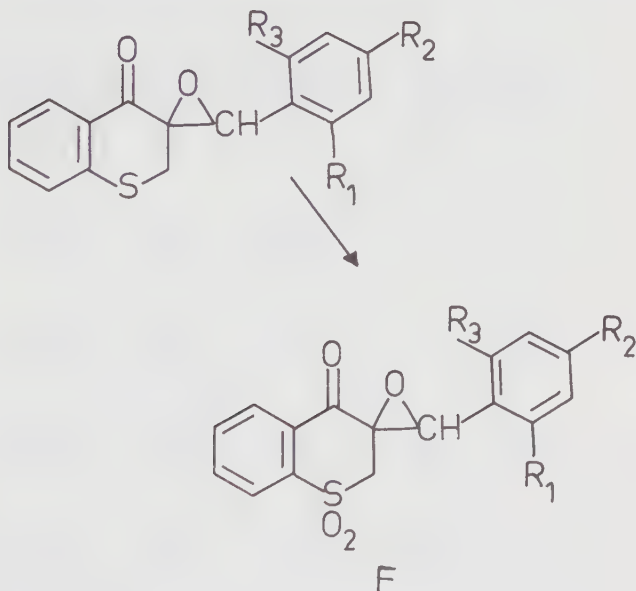
Die Struktur E_1 wurde auf folgendem Weg bewiesen: Durch Reduktion mit Natriumborarat wurde aus 19 der sekundäre Alkohol 22 dargestellt ³⁶⁾.



Im ^1H -NMR-Spektrum sollte im Falle E_1 das bei der Reduktion neu eingebrachte H-Atom mit der benachbarten Methylengruppe direkt koppeln, im Falle E_2 dagegen nicht oder nur sehr schwach. Die beobachtete Aufspaltung spricht für die Struktur E_1 .

b) Versuche in der 1-Benzothiepin-1.1-dioxid Reihe

1. Darstellung der α -Epoxy-Ketone F



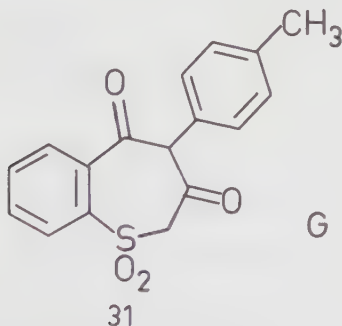
Die Verbindungen 24 bis 29 wurden durch nachträgliche Oxidation der Thioätherfunktion mit Wasserstoffperoxid in Eisessig hergestellt.

Tab. 5. Die α -Epoxy-ketone 23 bis 28
und die Lage der Carbonylbande

Verb.	R ₁	R ₂	R ₃	$\nu_{\text{C=O}}$ cm ⁻¹
23	CH ₃	H	H	1690
24	H	CH ₃	H	1690
25	Cl	H	H	1690
26	Cl	H	Cl	1690
27	CH ₃	CH ₃	CH ₃	1688
28	Benzyl- oxy	H	H	1689

2. Darstellung der 7-Ring-diketone G

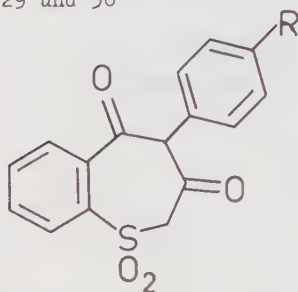
Die Ringerweiterung durch konz. Schwefelsäure der α -Epoxyketone 23 bis 28 zu den entsprechenden β -Dicarbonylverbindungen verlief nur mit dem Epoxid 24 glatt zu 4-(4-Methyl-phenyl)-2.3.4.5-tetrahydro-1-benzothiepin-dion-(3,5)-1.1-dioxid (31).



Der Umlagerungsversuch von 23 führte in schlechter Ausbeute zu einem sehr verunreinigten Diketon. Die entsprechenden Versuche bei 25, 26, 27 und 28 ergaben in allen Fällen nur Schmierer, aus welchen keine Diketone isoliert werden konnten.

2.1. Die Struktur der 7-Ring-Diketone

Die bereits von Westernacher ³⁷⁾ hergestellten Diketone 29 und 30



29: R = H

30: R = F

zeigten in den IR-Spektren (KBr und Fluorolube) neben den Banden der Diketo-Form auch solche der Enole.

So zeigten die IR-Spektren (KBr) von 29, daß die Verbindung je nach Darstellungsbedingungen sowohl als Monoenol wie auch in der Diketoform vorliegen kann. Man findet bei der Enolform eine sehr starke Enolbande bei 3500 cm^{-1} und nur eine Carbonylschwingung bei 1635 cm^{-1} ; bei der Diketoform dagegen zwei Ketobanden bei 1735 und 1695 cm^{-1} .

Die gleichen Werte findet man in den Spektren von 30.

Von 31 wurde ein IR-Spektrum (KBr) erhalten, das neben den Banden der Enolform (3500 cm^{-1} , 1635 cm^{-1} für das α - β ungesättigte Keton) auch solche der Ketoform zeigt (1730 und 1695 cm^{-1}).

Messungen in Chloroform:

In Chloroformlösung liegen vor:

30 völlig in der Monoenolform ,
Banden bei 3500 cm^{-1} und 1635 cm^{-1} ;

29 als Gemisch zwischen Diketo- und Monoenolform,
Banden bei 3500 , 1730 , 1695 und 1635 cm^{-1} ;

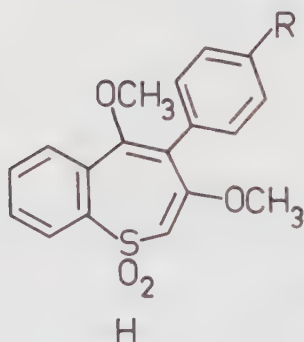
31 nur in der Diketoform,
Banden bei 1730 und 1695 cm^{-1} .

Wieweit dieser Befund systematischer oder zufälliger Natur ist, kann bislang wegen der geringen zur Verfügung stehenden Daten noch nicht abgeschätzt werden.

Aus den IR-Spektren läßt sich entnehmen, daß an der Enolisation die Keto-Gruppe in 3-Stellung beteiligt ist. Über die Lage der Doppelbindung ($2 = 3$ oder $3 = 4$) könnte nur das ^1H -NMR-Spektrum Klarheit bringen. Leider sind die Verbindungen 29 und 30, bei welchen eine klare Aussage möglich wäre, zu schlecht löslich.

3. Die Reaktion mit Diazomethan

Alle drei Diketone 29, 30 und 31 reagieren mit ätherischer Diazomethanlösung unter Bildung der Dienoläther 32, 33 und 34 der Struktur H .



32 : R = H

33 : R = F

34 : R = CH₃

Die Darstellung von Monoenoläthern mit der Struktur der Verbindungen 20 und 21 ist nicht gelungen. Die nachträgliche Oxidation der Thioätherfunktion zum Sulfon brachte keine einheitlichen Produkte.

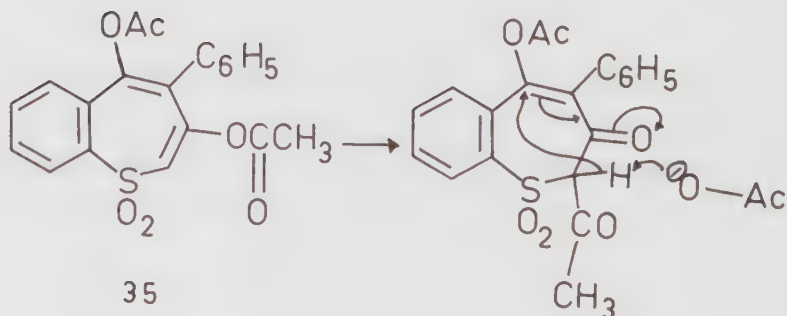
Tab. 6. ^1H -NMR-Daten der Dienoläther
(die angegebenen Banden sind Singulettts)

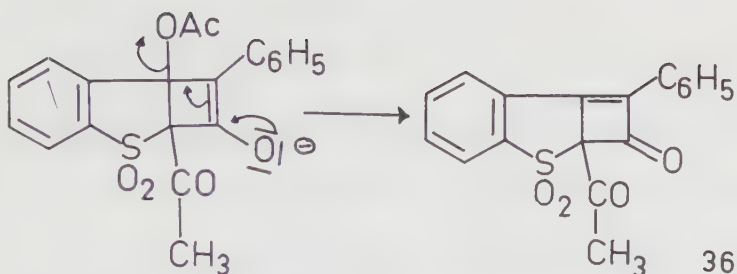
Verb.	2H_γ	OCH_3_γ	OCH_3_γ	CH_3_γ
32	3,95	6,55	6,75	∅
33	3,97	6,55	6,75	∅
34	4,03	6,64	6,80	7,70

4. Versuch zur Umlagerung von 3.5-Dimethoxy-4-phenyl-1-benzothiepin-1.1-dioxid (32)

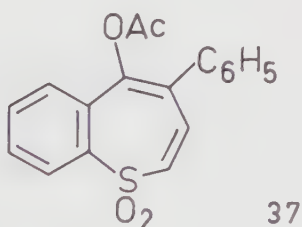
Von H. Hofmann und H. Westernacher war gefunden worden, daß sich 3.5-Diacetoxy-4-phenyl-1-benzothiepin-1.1-dioxid (35) unter dem Einfluß von Natriumacetat/Acetanhydrid umlagert zu 1-Phenyl-2a-acetyl-2.2a-dihydro-cyclobuta(b)-1-benzothiophenon-(2)-3.3-dioxid (36) (38).

Für diese Umlagerung wurde folgender Mechanismus vorgeschlagen: Als einleitender Schritt findet eine Isomerisierung der Enolacetatfunktion an C₃ statt, gefolgt von einer trans-anularen Abspaltung von Essigsäure nach folgendem Schema:





Um diesen Mechanismus zu überprüfen, wurde bereits das eine Acetoxygruppe weniger enthaltende 5-Acetoxy-4-phenyl-1-benzothiepin-1,1-dioxid (37)



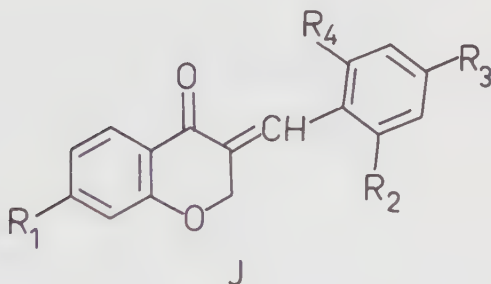
in Natriumacetat/Acetanhydrid erhitzt³⁹⁾. Die Verbindung konnte nach sechs Stunden Reaktionszeit unverändert zurück-
erhalten werden.

Mit 3.5-Dimethoxy-4-phenyl-1-benzothiepin-1.1-dioxid (32) war die Möglichkeit einer weiteren Überprüfung des beschriebenen Mechanismus gegeben. Dazu wurde 32 vier Stunden lang in Natriumacetat/Acetanhydrid unter Rückfluß erhitzt. Nach dieser Zeit wurde auch hier nur unverändertes Ausgangsmaterial zurückerhalten.

Damit ist gezeigt, daß für diese Umlagerungsreaktion die Acetoxygruppe an C₃ notwendig ist.

c) Versuche in der 1-Benzoxepin-Reihe

1. Darstellung substituierter α -Aryliden-ketone J



Die Darstellung erfolgte nach Dann und Hofmann ⁴⁰⁾.

Die Verbindungen 40 und 42 konnten nicht nach obiger Vorschrift, sondern nur durch alkalische Kondensation erhalten werden.

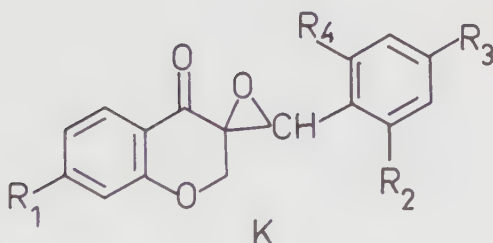
Nicht darzustellen waren die Kondensationsprodukte aus Chromanon und o-Nitrobenzaldehyd sowie 2,6-Dichlorbenzaldehyd.

Es wurden folgende Verbindungen dargestellt. Die Art der Substituenten sowie die Lage der Carbonylbande sind in Tabelle 7 angegeben.

Tab. 7. Substituierte α -Aryliden-ketone

Verb.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	$\nu_{C=O} \text{ cm}^{-1}$
38	H	CH ₃	H	H	1670
39	H	H	CH ₃	H	1668
40	H	Cl	H	H	1670
41	H	H	Cl	H	1670
42	OCH ₃	Cl	H	Cl	1665

2. Darstellung der α -Epoxy-ketone K

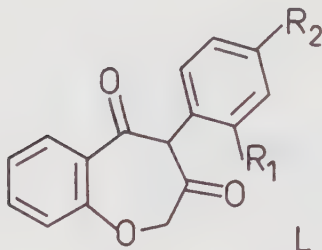


Die Verbindungen 43 bis 47 wurden analog der entsprechenden Thioverbindungen nach Weitz und Scheffer ⁴¹⁾ durch Oxidation mit alkalischem Wasserstoffperoxid in Methanol hergestellt.

Tab. 8. Substituierte α -Epoxy-ketone

Verb.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	$\nu_{C=O}$ cm ⁻¹
43	H	CH ₃	H	H	1682
44	H	H	CH ₃	H	1680
45	H	Cl	H	H	1680
46	H	H	Cl	H	1680
47	OCH ₃	Cl	H	Cl	1670

3. Darstellung der 7-Ring-diketone L



Die Diketone 49 bis 52 wurden durch Ringerweiterung mit konz. Schwefelsäure aus den entsprechenden Epoxiden hergestellt. 53 konnte in schlechter Ausbeute nur durch Umlagerung mit BF_3 -Ätherat in Benzol hergestellt werden.

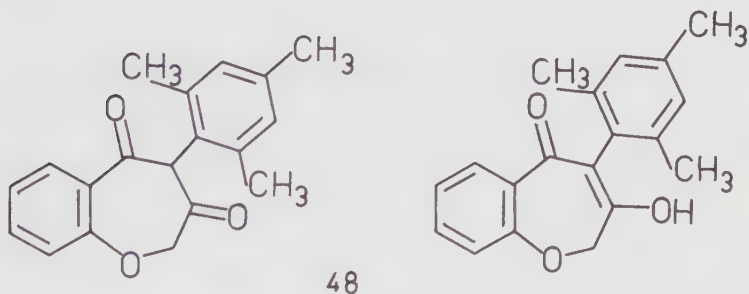
Im Einzelnen konnten folgende Verbindungen erhalten werden:



3.1. Struktur der Diketone in Abhängigkeit verschieden substituierter Phenylreste an C₄

3.1.1. Methylsubstitution

Haberstroh ⁴²⁾, der 4-(2.4.6-Trimethyl-phenyl)-2.3.4.5-tetrahydro-1-benzoxepin-dion-(3.5) (48) herstellte, fand, daß



die Verbindung nicht in der Diketon- sondern in der Monoenolform vorliegt. So zeigt die Substanz im IR-Spektrum (Chloroform) eine Enolbande bei 3500 cm^{-1} und nur die Valenzschwingungsbande eines α - β ungesättigten Ketons bei 1635 cm^{-1} . Auffallend war bereits die ölige Konsistenz der Substanz.

Auch 49 ist ein gelbes Öl, das nicht kristallisiert werden konnte. Im IR-Spektrum (Chloroform) findet man ebenfalls die Enolbande bei 3500 cm^{-1} und die zugehörige Ketonbande bei 1635 cm^{-1} . Zusätzlich zeigt das Spektrum aber noch die Carbonylschwingungen des nichtenolisierten β -Diketons bei 1730 und 1680 cm^{-1} . Es liegt also ein Gemisch beider Formen vor.

Demgegenüber unterscheidet sich 50 bereits äußerlich von den zwei vorigen Verbindungen. Es ist eine farblose, kristalline Substanz, die im IR-Spektrum (Chloroform) kein Anzeichen für das Vorliegen einer Enolform erkennen läßt. Man findet nur die Banden des Diketons bei 1680 und 1735 cm^{-1} .

Bei der Substitution durch Methylgruppen besteht also folgende Abhängigkeit des Keto-Enol-Gleichgewichts:

o,o'-Dimethyl : Gleichgewicht völlig auf der Seite der
Enolform;

o-Methyl : Beide Formen liegen nebeneinander vor;

p-Methyl : Es liegt nur die Ketoform vor.

3.1.2. Chlorsubstitution

51, das an C₄ eine in ortho-Stellung substituierte Phenylgruppe hat, ist eine farblose, kristalline Substanz. Im IR-Spektrum (Chloroform) findet man jedoch neben den Carbonylbanden der Diketoform (1683 und 1735 cm⁻¹) noch schwache Banden der Monoenolform (3500 und 1630 cm⁻¹). Die Verbindung 51 ist demnach bereits in wesentlich schwächerem Maße enolisiert als die analoge Methylverbindung 49.

Entsprechend findet man bei 52, welches eine Phenylgruppe mit einem paraständigen Chloratom enthält, keine Anzeichen für eine Enolform. Das IR-Spektrum (Chloroform) zeigt nur noch die zwei Banden der Ketoform (1740 und 1685 cm⁻¹).

3.1.3. Methoxysubstitution

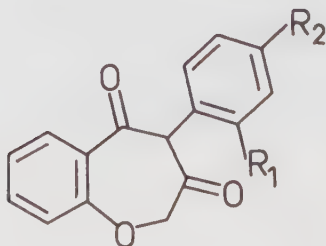
Im Gegensatz zu den Diketonen 48, 49 und 51, die mehr oder weniger enolisiert vorliegen, läßt das IR-Spektrum (Chloroform) der entsprechenden ortho-methoxy -substituierten Verbindung 53 nur die Banden der Diketoform (1735 und 1685 cm⁻¹) erkennen.

4. Die Reaktion der Diketone L mit Diazomethan

Die Umsetzung der Diketone L mit Diazomethan unterscheidet sich völlig von den Reaktionen der Thio- und Sulfon-Analogen C und G. Während bei diesen die Reaktion stets zu Monoenol-äthern der Struktur E₁ bzw. zu Dienoläthern der Struktur H führt - also unabhängig von Einflüssen der substituierten Phenylgruppe ist - wird hier die Reaktion stark von den Substituenten R₁ und R₂ beeinflusst. Es wurden dabei drei Möglichkeiten beobachtet:

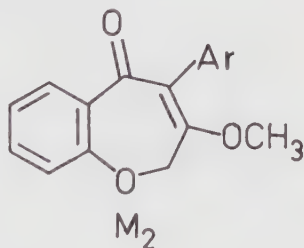
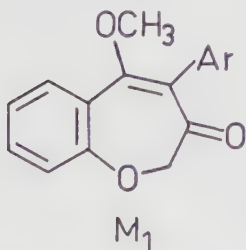
4.1. Keine Reaktion

Die drei Diketone mit a: R₁ = R₂ = H; b: R₁ = H, R₂ = CH₃ 50 und c: R₁ = OHC₃, R₂ = H 53 geben mit ätherischer Diazomethanlösung keine Reaktion.

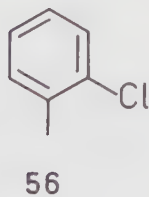
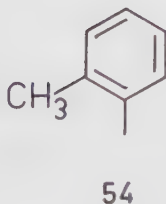
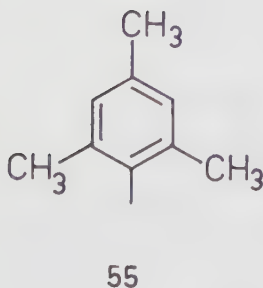


4.2. Bildung zweier isomerer Monoenoläther der
Struktur M₁ und M₂

Die Diketone 48, 49 und 50, die alle im IR-Spektrum (Chloroform) Enolbande zeigen, reagieren mit ätherischer Diazomethanlösung unter Bildung der Monoenoläther. Das Kernresonanzspektrum zeigte, daß es sich dabei um keine einheitlichen Produkte handelte, sondern daß jeweils ein Gemisch der beiden Monoenoläther M₁ und M₂ im Verhältnis 1 : 1 entstanden war (Verbindungen 54, 55 und 56).

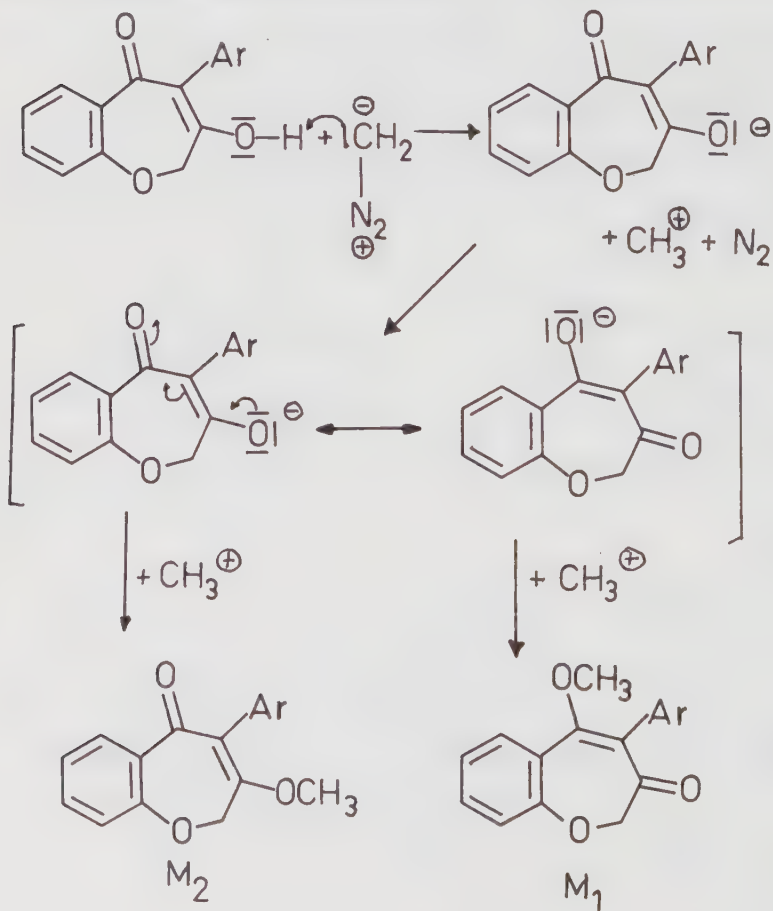


Ar:



So findet man bei den Verbindungen 54,55 und 56 die Signale für die Methylengruppe an C₂ und für die Methoxygruppe jeweils doppelt.

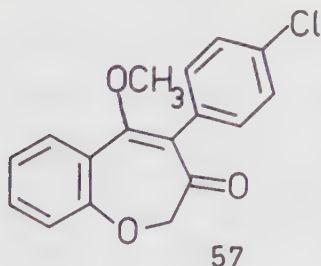
Die Erklärung für das Entstehen zweier Verbindungen dürfte im Mechanismus der Enolätherbildung zu finden sein. Ich nehme dafür folgende Schritte an:



Das gebildete Enolatanion hat zwei Resonanzstrukturen. Für das aus Diazomethan gebildete Methyl-kation bestehen deshalb die zwei Angriffsmöglichkeiten am Sauerstoffatom in 3- und 5-Stellung, wodurch die beiden isomeren Enoläther M_1 und M_2 im Verhältnis 1 : 1 gebildet werden.

4.3. Bildung des Monoenoläthers der Struktur M_1

Eine unerwartete Reaktion wurde bei 4-(4-Chlor-phenyl)-2.3.4.5-tetrahydro-1-benzoxepin-dion-(3.5) (52) gefunden. Es war erwartet worden, daß die Verbindung entsprechend dem Methylderivat 50 keine Umsetzung mit Diazomethan eingehen würde. Es wurde jedoch der Monoenoläther 5-Methoxy-4-(4-chlor-phenyl)-2.3-dihydro-1-benzoxepin-3-on (57) erhalten.



Die Struktur von 57 folgt aus den Spektren. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt keine doppelten Signale, es handelt sich demnach um kein Gemisch. Man findet ein Singulett für die

Methylengruppe an C_2 bei $\gamma = 5,48$ und für die Methoxygruppe bei $\gamma = 6,65$. Dadurch scheidet die Struktur M_3 aus.

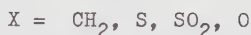
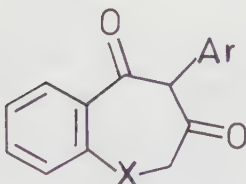
Die Unterscheidung zwischen den beiden noch möglichen Strukturen M_1 und M_2 ist durch das IR-Spektrum zu treffen. Man findet eine $C=O$ Valenzschwingungsbande bei 1650 cm^{-1} , die der Carbonylgruppe an C_3 zugehörig ist.

Tab.9. ^1H -NMR- und IR-Daten der Monoenoläther 54 bis 57

Verb.	$2-H\ \gamma$	$OCH_3\ \gamma$	$\nu_{C=O}\text{ cm}^{-1}$
54	5,28	6,72	1630
	5,46	6,78	1650
55	5,25	6,72	1635
	5,41	6,78	1650
56	5,20	6,60	1635
	5,40	6,70	1655
57	5,48	6,65	1650

d) Vergleichende Betrachtung der untersuchten β -Diketone

Eigenschaften und Reaktionen der Siebenring- β -Diketone hängen stark von X ab. Einflüsse des Arylrestes Ar konnten nur bei den Verbindungen der Reihe mit X=O gefunden werden.



1. X = S

Die Verbindungen der Reihe mit X=S zeigen weder in Kaliumbromid noch in Chloroform das Vorliegen einer Enolform. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß sehr geringe Mengen Enolform im Gleichgewicht vorhanden sind, die leicht einem spektroskopischen Nachweis entgehen können.

Die Umsetzung mit Diazomethan ist bei den bisher dargestellten Verbindungen unabhängig von Substituenten am Arylrest Ar. Es wurden jeweils die Monoenoläther mit der Methoxygruppe am C₅ erhalten. Dieser Befund deckt sich mit dem

Verhalten der von Buchanan und Jhaveri⁴³⁾ hergestellten analogen isocyclischen Verbindung mit $X=CH_2$. Auch dort konnten die Verfasser keine Enolform feststellen, fanden aber, daß die Verbindung mit Diazomethan einen Monoenoläther bildet. Leider wurde die Struktur nicht mitgeteilt. Eine befriedigende Erklärung konnte nicht gefunden werden.

2. $X = SO_2$

Die Verhältnisse sind hier relativ leicht zu überblicken. In Chloroform wurde eine Abhängigkeit des Enolisationsgrades der Diketone von Substituenten in p-Stellung am Arylrest festgestellt, dergestalt, daß Fluor die Enolisierung begünstigt, die Methylgruppe dagegen erschwert. Dies würde den Hammett σ' -Konstanten entsprechen, in dem Sinn, daß elektronenschiebende Substituenten wie die Methylgruppe die Stabilität der Enolform verringern. Zur Sicherung dieses Befundes sind jedoch noch mehr Daten notwendig; leider sind alle Verbindungen dieser Reihe außerordentlich schwer löslich; so können keine Kernresonanzspektren aufgenommen werden.

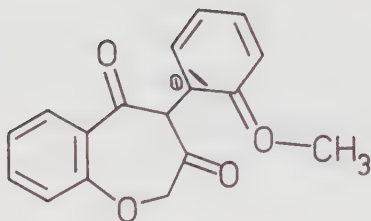
Sicher ist jedoch, daß durch die Sulfongruppierung die Acidität der benachbarten Wasserstoffatome gesteigert wird. Daher werden mit Diazomethan die Dienoläther erhalten. Der

Mechanismus dieser Reaktion läuft entweder über eine Enolform, oder es findet als erster Schritt die Ablösung eines aciden Wasserstoffatoms an C₂ durch Diazomethan statt. Beide Möglichkeiten führen zu den Dienoläthern.

3. X = O

Anders liegen die Verhältnisse bei den Verbindungen der 1-Benzoxepin-Reihe. Hier ist sowohl der Enolisationsgrad als auch die Reaktion mit Diazomethan abhängig von Substituenten des Arylrestes. Dreidingmodellbetrachtungen zeigen, daß die Beweglichkeit eines orthosubstituierten Arylrestes in der Enolform größer ist als in der Ketoform. Dies mag mit ein Grund dafür sein, daß die Verbindungen 48 und 49 enolisiert sind.

Daß aber auch der mesomere Einfluß eines Substituenten eine Rolle spielt, zeigt das Beispiel von 4-(2-Methoxy-phenyl)-2,3,4,5-tetrahydro-1-benzoxepin-dion-(3,5) (53), das in Chloroform nicht enolisiert. Eine Erklärung besteht in der Annahme, daß durch Resonanzstrukturen wie R die Acidität des Wasserstoffatoms an C₄ verringert, und dadurch die Enolisierung erschwert wird.



R

Bei dem entsprechenden *ortho*-Chlor-Substituierten Diketon 51 ist der Anteil an Resonanzstrukturen R geringer. Man findet deshalb in Chloroform eine, wenn auch schwache, Enolisation.

Bei Diketonen mit parasubstituiertem Arylrest wurden keine Enolformen gefunden.

Ein ähnliches Beispiel von Substituenteneinflüssen wurde bei 2-Benzoyl-cyclopentanon und 2-Benzoyl-cyclohexanon beschrieben (44 - 46).

Für die Gleichgewichtskonstanten wurden folgende Werte angegeben.

Tab. 10. Keto-Enol-Gleichgewichtskonstanten

$$(K = \frac{(\text{Enol})}{(\text{Keto})}) \text{ in Methanol}$$

Substituent am Benzoylrest	Cyclopentanon	Cyclohexanon
keiner	0,630	0,034
p - F	0,630	0,044
p - Cl	0,927	0,043
p - CH ₃	0,443	0,031
o - Cl	2,99	7,93
o - CH ₃	3,53	1,0
o - OCH ₃	0,942	1,0

Diese Ergebnisse können jedoch nur mit großem Vorbehalt auf unsere Untersuchungen übertragen werden. Die Gründe dafür sind:

1. Die unterschiedlichen Enolisationsrichtungen. Die gebildete C=C - Doppelbindung ist bei den Cyclopentanonen exocyclisch, bei den Cyclohexanonen endo-cyclisch ⁴⁷⁾.

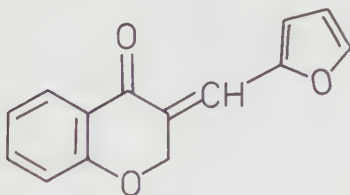
2. Es handelt sich hier um Diketone, die eine cis-Enolstruktur ausbilden können. Dies ist den Diketonen unserer Reihen aus sterischen Gründen nicht möglich.

Das Ergebnis der Umsetzung mit Diazomethan ist vom Enolisationsgrad der Diketone abhängig. Die Verbindungen mit deutlicher Enolisation bilden ein Isomerengemisch der Monoenoläther. Nichtenolisierende Diketone geben keine Reaktion mit Ausnahme der Chlorverbindung 52. Wahrscheinlich reicht die durch den induktiven Effekt des Chloratoms erzielte Aciditätssteigerung des Wasserstoffatoms an C₄ aus, um mit Diazomethan einen Enoläther entstehen zu lassen.

- e) Kondensation von Chromanon-(4) und 1-Thio-chromanon-(4)
=====
- mit Furfurol
=====

1. Darstellung von 3-(2-Furfuryliden)-chromanon-(4) (58)

Die Verbindung 58 konnte durch alkalische Kondensation in sehr guter Ausbeute erhalten werden.



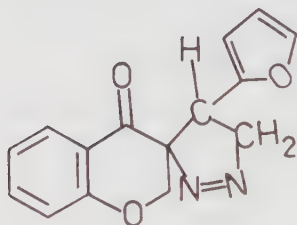
58

Die Struktur folgt aus dem IR-Spektrum. Man findet eine C=O Valenzschwingung bei 1660 cm^{-1} und eine aromatische C=C Bande bei 1600 cm^{-1} .

Die anschließende Epoxidation von 58 und Ringerweiterung ist noch nicht gelungen. Es wurde bei den Versuchen jeweils ein Gemisch mehrerer Produkte erhalten.

58 reagiert als α - β ungesättigte Carbonylverbindung mit ätherischer Diazomethanlösung in bekannter Weise ⁴⁸⁾ unter Bildung eines Pyrazolins.

2. Spiro [chromanon-(4)-3.3'-(4'-furyl-(2))-pyrazolin-(2)] (61)



61

Die Struktur von 61 folgt neben der Darstellungsmethode aus den Spektren. Das IR-Spektrum (Chloroform) zeigt eine Carbonylbande bei 1680 cm^{-1} .

Im ^1H -NMR-Spektrum findet man: bei $2,0\tau$ - $2,2\tau$ ein Multiplett für das 5-H am Furanring;

bei $3,70\tau$ - $4,00\tau$ das Multiplett des 3-H und 4-H des Furanringes;

bei $4,97\tau$ - und $5,14\tau$ das Doppeldublett der Pyrazolin-methylengruppe und

von 5,5 τ - 6,2 τ ineinandergeschachtelt das AB-System der Methylengruppe vom Chromanon und die Signale für das noch übrigbleibende H-Atom des Pyrazolinringes.

3. Synthese zweier stereoisomerer 3-(2-Furfuryliden)-
1-thio-chromanon-(4) Verbindungen

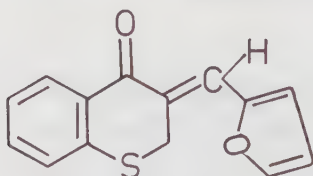
Keane et.al.⁴⁹) untersuchten die Konfiguration von 3-Arylidenflavonen. Da bei der Darstellung nur eine der beiden möglichen isomeren Formen entsteht, stellten sie durch UV-Bestrahlung des erhaltenen das andere Isomere her und untersuchten die ¹H-NMR-Spektren.

Dabei fanden sie eine deutliche Verschiebung des Vinyl-H-Atoms. So lagen die Signale bei drei Verbindungen der trans-Reihe bei: 1,92 τ ; 1,98 τ ; 1,95 τ ;
die Signale der entsprechenden cis-Verbindungen bei 3,30 τ ;
3,32 τ ; 3,37 τ .

Nach ihren Ergebnissen wird normalerweise bei der Darstellung nur die trans-Form erhalten, bei der die Phenylgruppe zur Carbonylgruppe trans steht.

3.1. Synthese von trans-3-(2-Furfuryliden)-1-thio-chromanon-(4)(59)

59 wurde durch alkalische Kondensation als gelbes Produkt erhalten. Die gleiche Verbindung konnte in schlechterer Ausbeute bei der sauren Darstellungsweise erhalten werden.

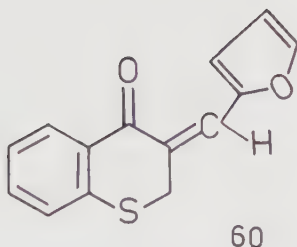


59

Die Struktur von 59 folgt aus dem ^1H -NMR-Spektrum. Man findet das Signal für das "vinylische" Proton deutlich von dem Multiplett der vier aromatischen Wasserstoffatome nach tiefem Feld verschoben bei 2,54 τ .

3.2. Synthese von cis-3-(2-Furfuryliden)-1-thio-chromanon-(4) (60)

Als Nebenprodukt bei der sauren Darstellung von 59 entsteht die stereoisomere Verbindung 60.



Daß 60 die zu 50 stereoisomere cis-Verbindung ist, folgt aus dem $^1\text{H-NMR}$ - und dem Massenspektrum. Das Kernresonanzspektrum zeigt u.a. die Signale für ein Furan-proton von $1,5\tau - 1,8\tau$, für die restlichen zwei Protonen an C_4 und C_3 des Furan-ringes von $3,75\tau - 4,0\tau$. Das bei 59 deutlich vom Aromaten abgesetzte "vinylische" Proton ist erwartungsgemäß nach höherem Feld verschoben und fällt mit in den Bereich der Signale für die vier aromatischen Wasserstoffatome von $2,6\tau - 2,85\tau$. Die Integration zeigt, daß diese Signale fünf Protonen zu-
kommen.

In den Massenspektren findet man jeweils das stärkste Signal für die Massenzahl 242, hervorgerufen durch das Molekül-
ion $\frac{m}{e}$. Die weiteren Signale entsprechen sich in ihrer Lage, d.h., es finden die gleichen Fragmentierungsschritte statt. Die Intensitäten sind teilweise etwas verschieden. Dies ist für stereoisomere Verbindungen zu erwarten.

D I S K U S S I O N D E R

=====

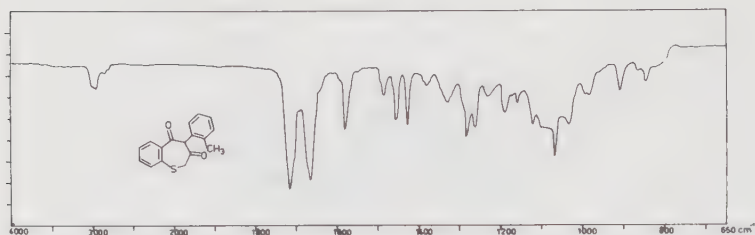
S P E K T R E N

=====

I. Spektren aus der 1-Benzothiepin-Reihe

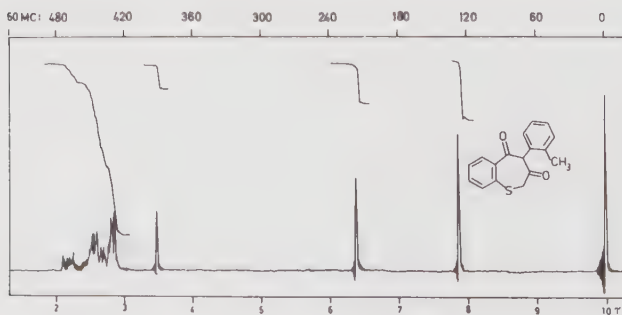
4-(2-Methyl-phenyl)-2,3,4,5-tetrahydro-1-benzo- thiepin-dion-(3,5) (16)

a) IR - Spektrum (Chloroform)



$\nu_{\text{C=O}} : 1730, 1675 \text{ cm}^{-1}$

b) $^1\text{H-NMR}$ - Spektrum (CDCl_3)



Acht aromatisch gebundene H-Atome $2,10\tau - 2,85\tau$;

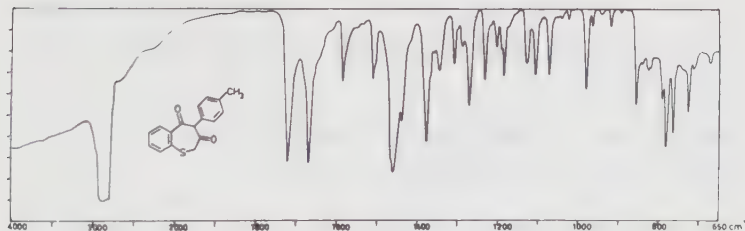
H an C₄ $3,5\tau$ Singulett

Singulett für die beiden H-Atome an C₂ bei $\tau = 6,40$

Singulett für die Methylgruppe bei $\tau = 7,80$

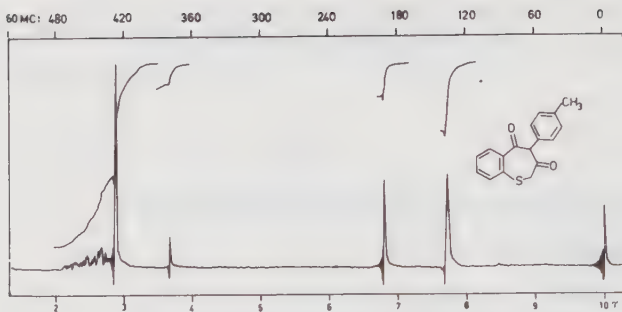
4-(4-Methyl-phenyl)-2,3,4,5-tetrahydro-1-benzo-
thiepin-dion-(3.5) (17)

a) IR - Spektrum (Nujol)



$\nu_{C=O} : 1728, 1675 \text{ cm}^{-1}$

b) $^1\text{H-NMR}$ - Spektrum (CDCl_3)



Acht aromatisch gebundene H-Atome von 2,00 τ - 3,0 τ

H an C₄ 3,65 τ

Singulett für die Methylengruppe an C₂ bei 6,8 τ

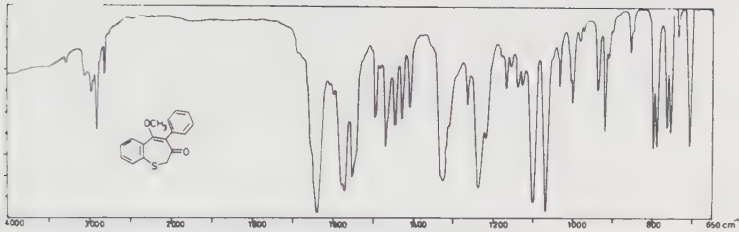
Singulett für die Methylgruppe bei 7,75 τ

5-Methoxy-4-phenyl-2,3-dihydro-1-benzothiepin-3-on (19)

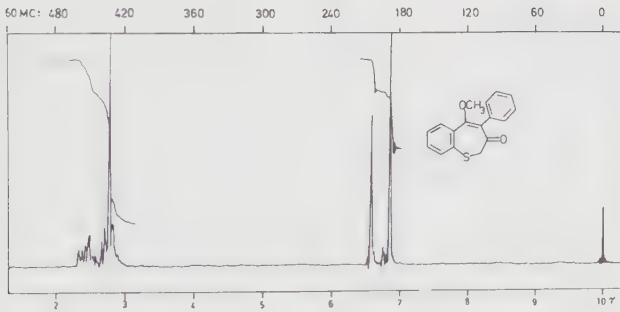
a) IR - Spektrum (KBr)

$\nu_{C=O}$: 1645 cm⁻¹

ν_{C-O-C} : 1100 cm⁻¹



b) $^1\text{H-NMR}$ - Spektrum (CDCl_3)



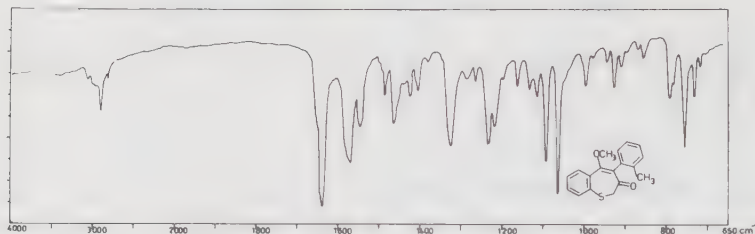
Neun aromatisch gebundene H-Atome von 2,3 γ - 3,0 γ

Singulett für die Methylengruppe an C_2 bei 6,6 γ

Singulett für die Methoxygruppe an C_5 bei 6,85 γ

5-Methoxy-4-(2-methyl-phenyl)-2,3-dihydro-1-benzothiepin-
3-on (20)

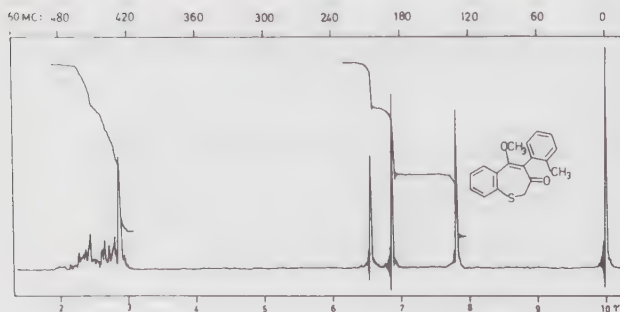
a) IR - Spektrum (KBr)



$\nu_{\text{C=O}} : 1650 \text{ cm}^{-1}$

$\nu_{\text{C-O-C}} : 1100 \text{ cm}^{-1}$

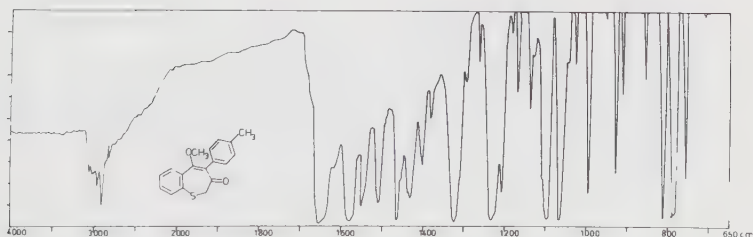
b) $^1\text{H-NMR}$ - Spektrum (CDCl_3)



Acht aromatische H-Atome von 2,25 τ - 2,95 τ
 Singulett für die zwei H-Atome an C₂ bei 6,55 τ
 Singulett für die Methoxygruppe an C₅ bei 6,82 τ
 Singulett für die Methylgruppe bei 7,80 τ

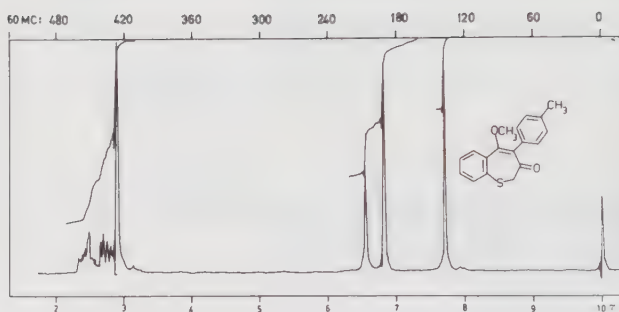
5-Methoxy-4-(4-methyl-phenyl)-2.3-dihydro-
1-benzothiepin-3-on (21)

a) IR - Spektrum (KBr)



$\nu_{C=O}$: 1645 cm⁻¹
 ν_{C-O-C} : 1100 cm⁻¹

b) ¹H-NMR - Spektrum (CDCl₃)

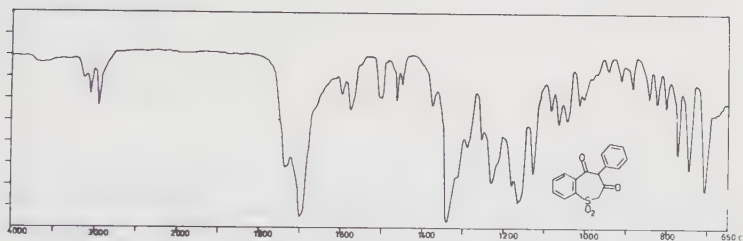


Acht aromatisch gebundene H-Atome von 2,3 τ - 3,0 τ
 Singulett für die Methylengruppe an C₂ bei 6,55 τ
 Singulett für die Methoxygruppe an C₅ bei 6,83 τ
 Singulett für die Methylgruppe bei 7,70 τ .

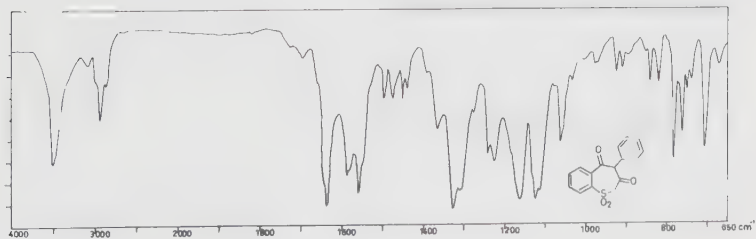
II. Spektren aus der 1-Benzothiepin-1.1-dioxid-Reihe

4-Phenyl-2.3.4.5-tetrahydro-1-benzothiepin-dion-(3,5)- 1.1-dioxid (29)

a) IR - Spektren (KBr)

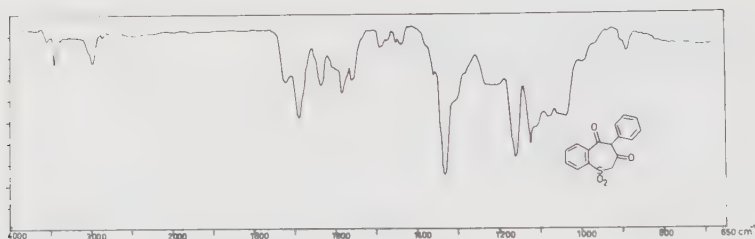


$\nu_{\text{C=O}}$: 1735 und 1695 cm^{-1}



Enolbande bei 3500 cm^{-1} , sowie die zugehörige Bande des α - β ungesättigten Ketons bei 1635 cm^{-1}

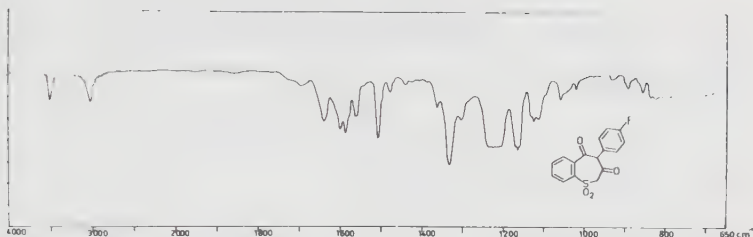
IR - Spektrum (Chloroform)



Enolbande bei 3500 cm^{-1} , zugehörige Ketobande bei 1635 cm^{-1}
Carbonylschwingungen der Diketoform : 1730 und 1695 cm^{-1}

4-(4-Fluor-phenyl)-2.3.4.5-tetrahydro-1-benzothiepin-
dion-(3.5)-1.1-dioxid (30)

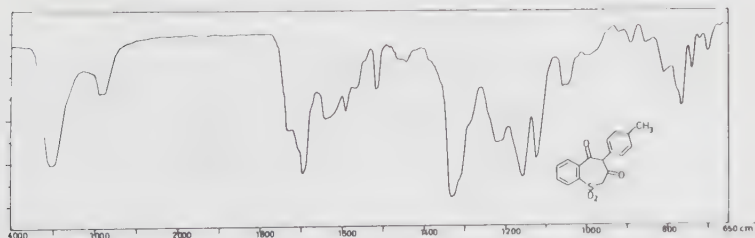
IR - Spektrum (Chloroform)



Man findet nur die Banden der Monoenolform bei 3500 cm^{-1} und 1635 cm^{-1} .

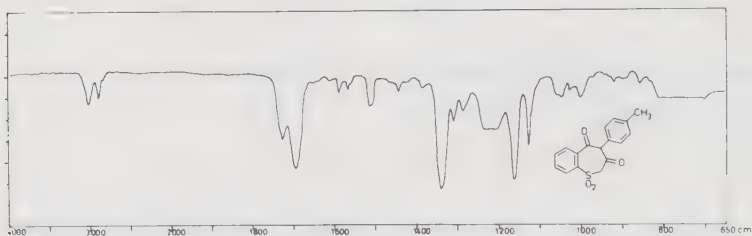
4-(4-Methyl-phenyl)-2.3.4.5-tetrahydro-1-benzothiepin-
dion-(3,5)-1.1-dioxid (31)

a) IR - Spektrum (KBr)



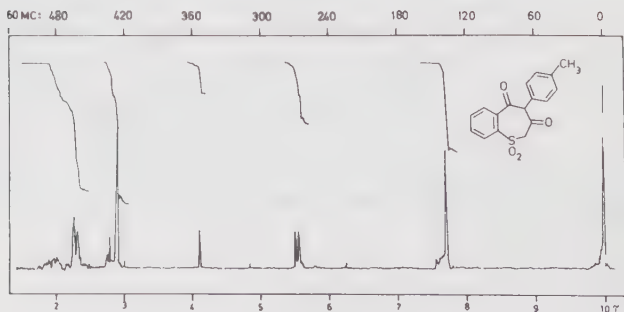
Banden der Monoenolform : 3500 cm^{-1} für die enolische OH-Gruppe,
 1635 cm^{-1} für das zugehörige α - β ungesättigte Keton,
 Banden der Ketoform : zwei Carbonylschwingungen bei
 1730 und 1695 cm^{-1} .

b) IR - Spektrum (Chloroform)



Man findet nur Banden für die Diketoform bei 1735 und 1695 cm^{-1} .

c) $^1\text{H-NMR}$ - Spektrum (CDCl_3)



Vier aromatische H-Atome von 1,90 τ - 2,4 τ ,

Vier aromatische H-Atome von 2,7 τ - 2,95 τ ,

Singulett für das benzyllische H-Atom bei 4,10 τ .

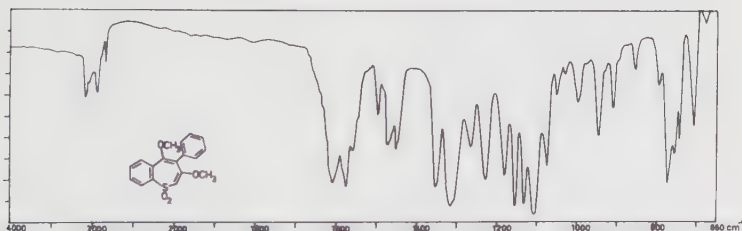
Die zwei H-Atome an C₂ bilden ein AB-System mit H_A 5,52 τ

und H_B 5,56 τ , J_{AB} = 35 Hz

Singulett für die CH₃-Gruppe bei 7,71 τ

3.5-Dimethoxy-4-phenyl-1-benzothiepin-1.1-dioxid (32)

a) IR- Spektrum (KBr)



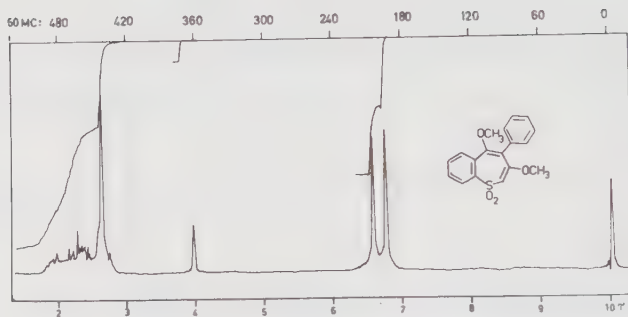
C-H Valenzschwingung: 2800 cm⁻¹

S=O Valenzschwingung bei 1310 cm⁻¹ (symmetrisch)

S=O Valenzschwingung bei 1150 cm⁻¹ (asymmetrisch)

ν_{C-O-C} : 1100 cm⁻¹ .

b) $^1\text{H-NMR}$ - Spektrum (CDCl_3)



Neun aromatisch gebundene H-Atome Multipllett 1,80 τ - 2,80 τ

H an C_2 Singulett 3,96 τ

OCH_3 Singulett 6,55 τ

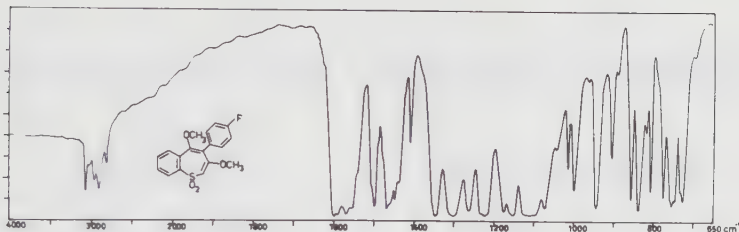
OCH_3 Singulett 6,75 τ

3,5-Dimethoxy-4-(4-fluor-phenyl)-1-benzothiepin-
1,1-dioxid (33)

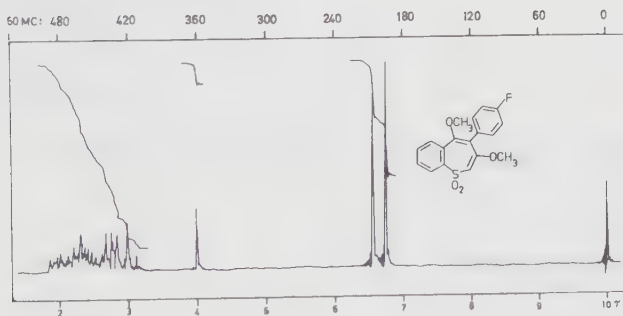
a) IR - Spektrum (KBr)

C-H Valenzschwingung der OCH_3 -Gruppen : 2800 cm^{-1}

$\nu_{\text{C}=\text{C}}$: 1500 cm^{-1}



b) $^1\text{H-NMR}$ - Spektrum (CDCl_3)



Acht aromatisch gebundene H-Atome Multiplett $1,85\tau - 3,10\tau$

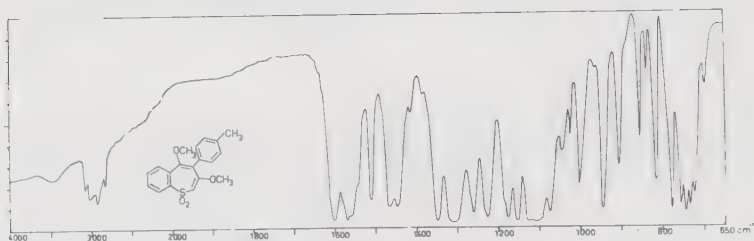
H an C_2 Singulett $3,98\tau$

OCH_3 Singulett 6,55 τ

OCH_3 Singulett 6,75 τ

3,5-Dimethoxy-4-(4-methyl-phenyl)-1-benzothiepin-1,1-dioxid (34)

a) IR - Spektrum (KBr)



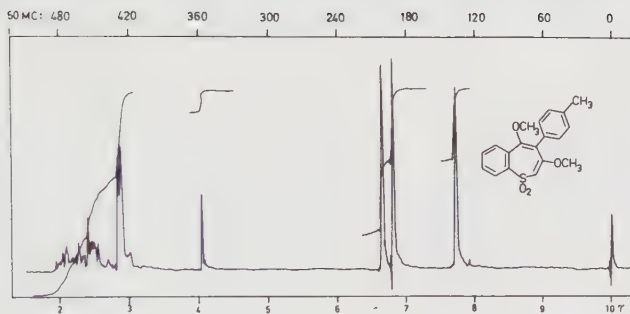
CH Valenzschwingung der Methoxygruppen bei 2800 cm^{-1}

$\nu_{\text{C}=\text{C}}$ (aromat.) : 1600 cm^{-1}

$\nu_{\text{C}=\text{C}}$: 1510 cm^{-1}

$\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$: 1100 cm^{-1}

b) $^1\text{H-NMR}$ - Spektrum (CDCl_3)



Acht aromatisch gebundene H-Atome Multiplett 1,90 τ - 3,05 τ

H an C₂ Singulett 4,03 τ

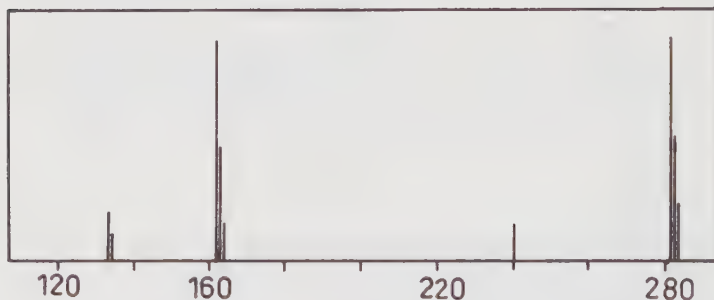
OCH₃ Singulett 6,65 τ

OCH₃ Singulett 6,80 τ

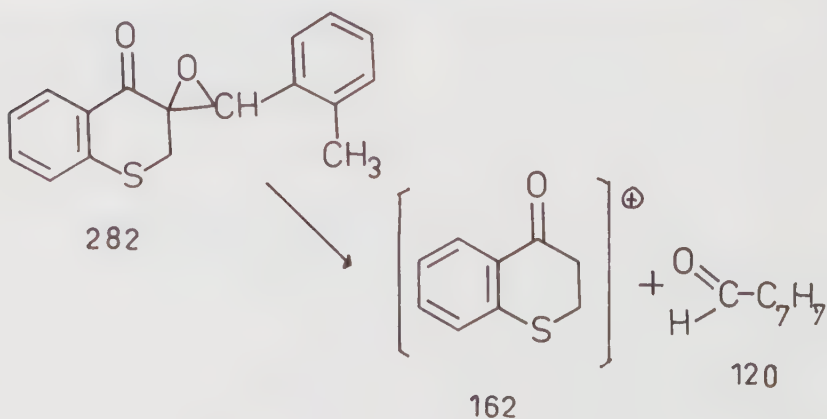
CH₃ Singulett 7,70 τ

3, α -Epoxy-3-(2-methyl-benzyl)-1-thio-chromanon-(4) (8)

Massenspektrum

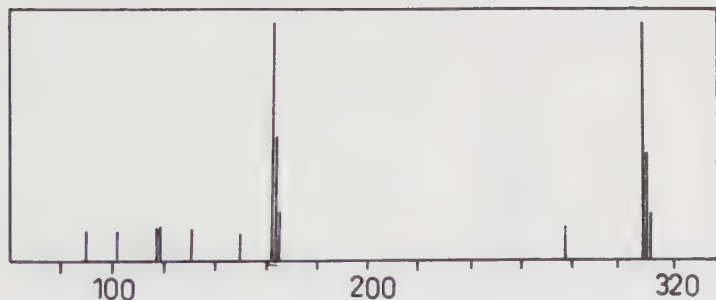


Man findet den für diese Epoxidverbindungen charakteristischen Zerfall in ein 1-Thio-chromanon-(4)-Fragment der Massenzahl 162 und den entsprechenden neutralen Benzaldehyd.

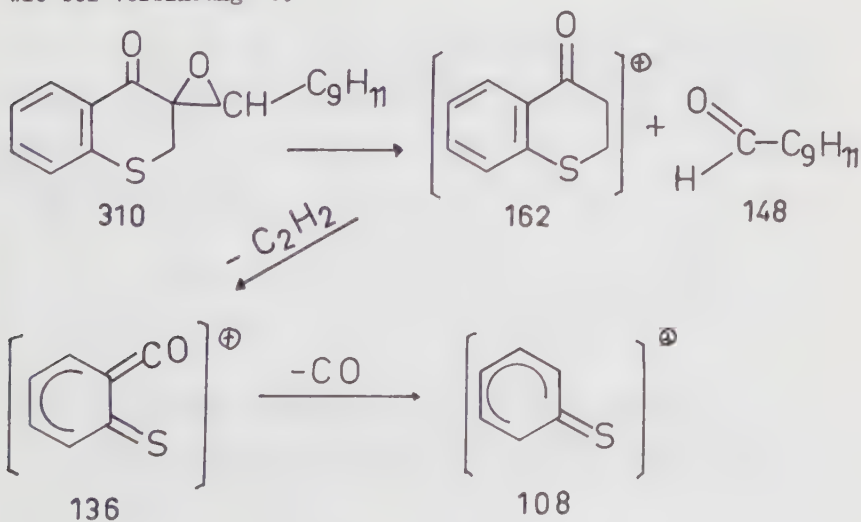


3. α -Epoxy-3-(2,4,6-trimethyl-benzyl)-1-thio-chromanon-(4) (12)

Massenspektrum

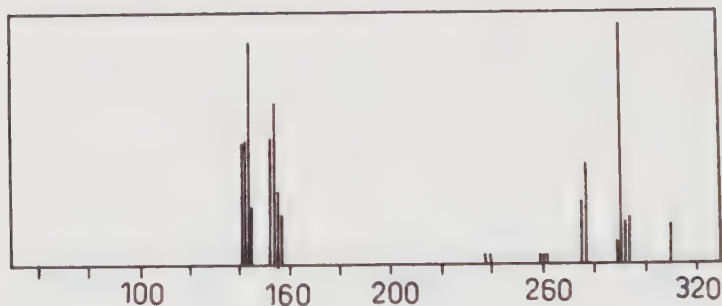


Es wird die gleiche typische Zerfallsreaktion beobachtet wie bei Verbindung 8.



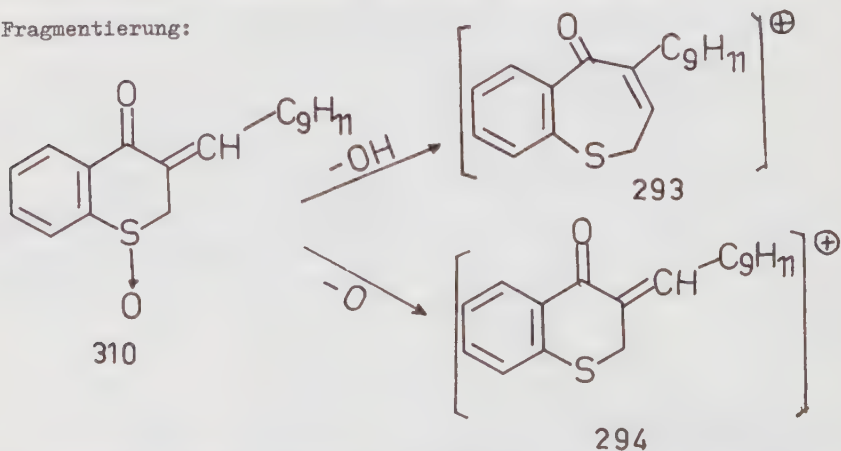
3-(2.4.6-Trimethyl-benzyliden)-1-thio-chromanon-(4)-
1-oxid (15)

Massenspektrum



Man findet u.a. Signale bei: 295, 294, 293, 158, 144.

Fragmentierung:



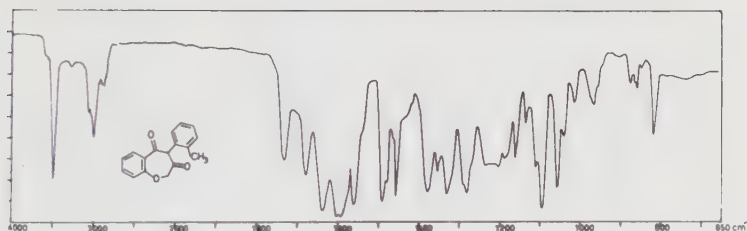
Die weiteren Zerfallsreaktionen wurden nicht untersucht, da der erste Schritt bereits für die Sulfoxidstruktur beweisend ist.

III. Spektren aus der 1-Benzoxepin-Reihe

=====

4-(2-Methyl-phenyl)-2.3.4.5-tetrahydro- 1-benzoxepin-dion-(3.5) (49)

a) IR - Spektrum (Chloroform)



Enolbande bei 3500 cm^{-1} . Die zugehörige Ketobande bei 1635 cm^{-1} .
Banden des nicht enolisierten Diketons bei 1730 und 1680 cm^{-1} .
 $\nu_{\text{C}=\text{C}}$: 1600 und 1590 cm^{-1} .

b) $^1\text{H-NMR}$ - Spektrum (CDCl_3)

Das Kernresonanzspektrum zeigt ebenfalls, daß es sich bei der Verbindung um ein Gemisch aus Diketo- und Monoenolform handelt.

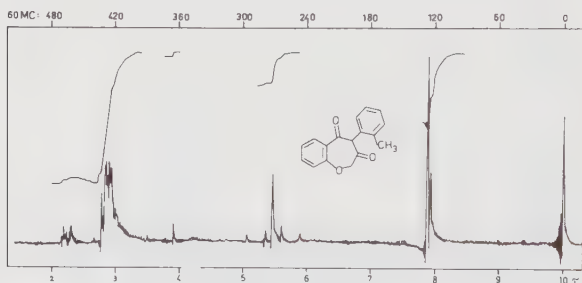
Banden der Monoenolform : $4,47\text{ } \tau$ Singulett für die zwei H-Atome an C_2 , $7,90\text{ } \tau$ Singulett für die Methylgruppe

Das Enol-H liegt als sehr breites Signal im Untergrund bei $4,2\text{ } \tau$.

Banden der Diketoform: 3,90 τ Singulett für das Proton an C₄,
die zwei Protonen an C₂ geben ein AB-System mit : $\tau = 5,50$

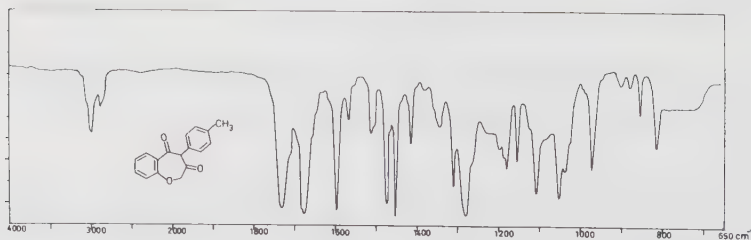
$J_{AB} = 18 \text{ Hz}$

7,95 τ Singulett für die Methylgruppe.



4-(4-Methyl-phenyl)-2.3.4.5-tetrahydro-
1-benzoxepin-dion-(3.5) (50)

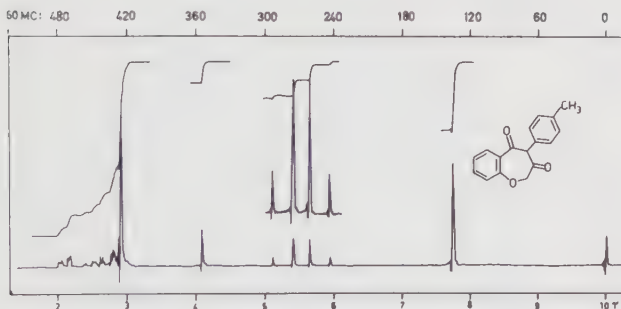
a) IR - Spektrum (Chloroform)



Das Spektrum zeigt nur die Carbonylschwingungen des nicht-enolisierten β -Diketons bei 1735 und 1680 cm^{-1} .

$\nu_{\text{C}=\text{C}}$ (aromat.) : 1600 cm^{-1}

b) ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3)



Acht aromatische H-Atome von $1,95\tau - 3,00\tau$.

$4,05\tau$ Singulett für das Proton an C_4 .

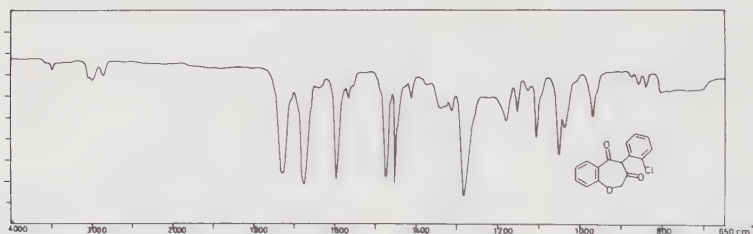
Die zwei Wasserstoffatome der Methylengruppe bilden ein

AB-System mit $\tau = 5,50$ $J_{\text{AB}} = 18\text{ Hz}$.

$7,73\tau$ Singulett für die Methylgruppe.

4-(2-Chlor-phenyl)-2,3,4,5-tetrahydro-
1-benzoxepin-dion-(3,5) (51)

IR - Spektrum (Chloroform)

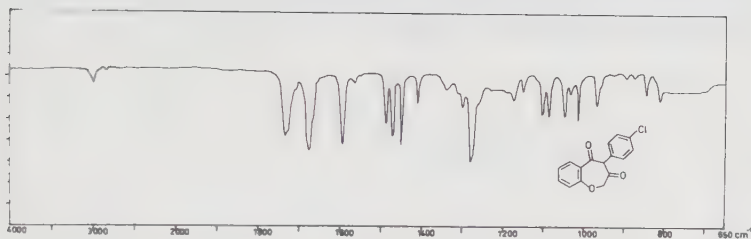


Schwache Banden der Monoenolform bei 3500 und 1630 cm^{-1} .
Banden der Diketoform bei 1735 und 1683 cm^{-1} .

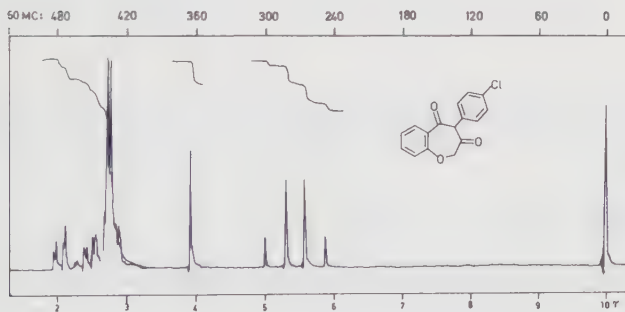
4-(4-Chlor-phenyl)-2,3,4,5-tetrahydro-
1-benzoxepin-dion-(3,5) (52)

a) IR - Spektrum (Chloroform)

Das Spektrum zeigt nur die zwei Carbonylschwingungen der Diketoform bei 1740 und 1685 cm^{-1} .
Banden für die Enolform konnten nicht gefunden werden.



b) $^1\text{H-NMR}$ - Spektrum (CDCl_3)



Acht aromatische H-Atome von 1,90 τ - 2,90 τ .

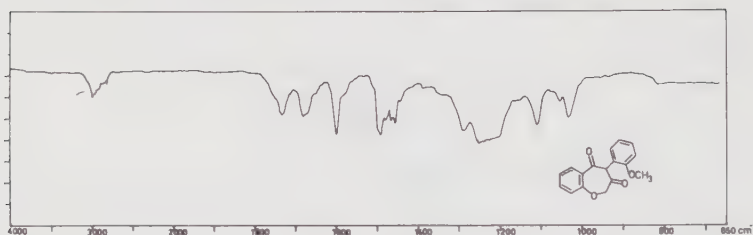
3,90 τ Singulett für das Proton an C_4 .

Die beiden Wasserstoffatome bilden ein AB-System mit

$$\tau = 5,42 \quad J_{\text{AB}} = 18 \text{ Hz.}$$

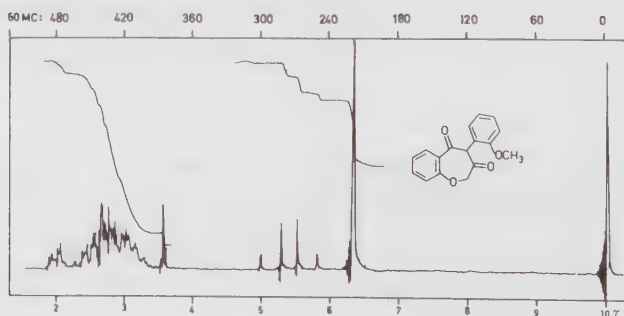
4-(2-Methoxy-phenyl)-2,3,4,5-tetrahydro-
1-benzoxepin-dion-(3.5) (53)

a) IR - Spektrum (Chloroform)



Carbonylschwingungen der Diketoform bei 1735 und 1685 cm^{-1} .

b) $^1\text{H-NMR}$ - Spektrum (CDCl_3)

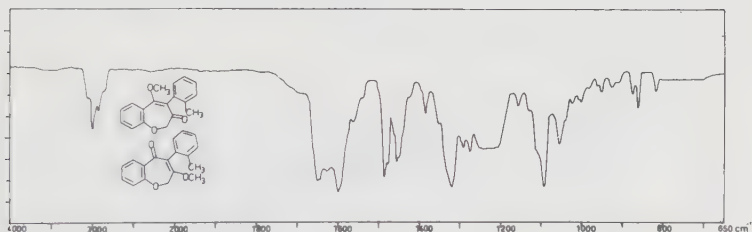


Acht aromatische H-Atome von 1,85 τ - 3,30 τ .

3,55 τ Singulett für das Proton an C_4 ; AB-System der Methylen-
 gruppe mit 4,90 τ ; $J_{AB} = 18 \text{ Hz}$.

3-Methoxy-4-(2-methyl-phenyl)-2,5-dihydro-1-benzoxepin-5-on +
5-Methoxy-4-(2-methyl-phenyl)-2,3-dihydro-1-benzoxepin-3-on (54)

a) IR - Spektrum (Chloroform)



Man findet die C=O Valenzschwingungen der beiden Isomeren
 bei 1650 und 1630 cm^{-1}

$\nu_{\text{C}=\text{C}}$ (aromat.) : 1600 cm^{-1}

$\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$: 1100 mit einer Schulter bei 1150 cm^{-1} .

b) ^1H -NMR - Spektrum (CDCl_3)

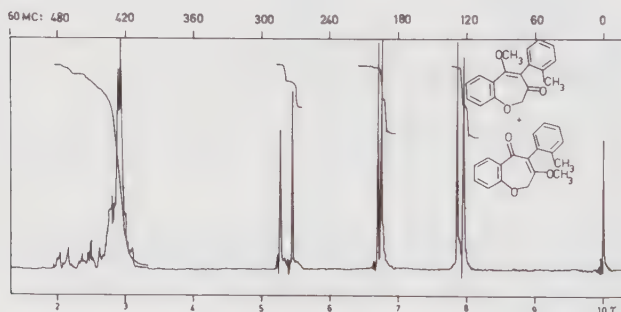
Acht aromatische H-Atome Multiplett von 1,95 τ - 3,15 τ

Weiter findet man:

bei τ = 5,27 und 5,46 die Singulettts der beiden Methylen-
gruppen an C₂;

bei τ = 6,72 und 6,78 die Singulettts der beiden Methoxy-
gruppen und

bei τ = 7,87 und 7,92 die Singulettts für die CH₃-Gruppe
der beiden isomeren Verbindungen.



3-Methoxy-4-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-2,5-dihydro-
1-benzoxepin-5-on +
3-Methoxy-4-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-2,3-dihydro-
1-benzoxepin-3-on (55)

a) IR - Spektrum (KBr)

Sechs aromatische H-Atome Multiplett von 2,00 τ - 3,30 τ

Die beiden isomeren Verbindungen zeigen weiter Signale bei:

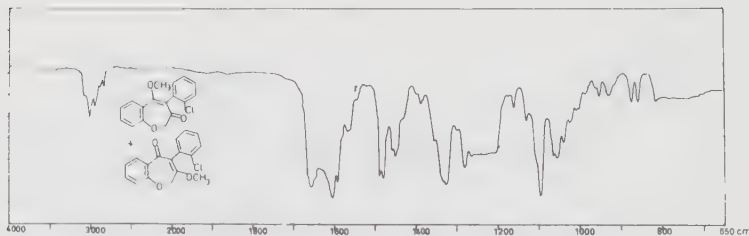
τ = 5,25 und 5,41 die Singulets der beiden Methylen-
gruppen;

τ = 6,72 und 6,78 Singulets für die beiden Methoxy-
gruppen und

τ = 7,78 und 7,81 und 7,93 und 8,00 Singulets der
Methylgruppen.

3-Methoxy-4-(2-chlor-phenyl)-2,5-dihydro-1-benzoxepin-5-on +
5-Methoxy-4-(2-chlor-phenyl)-2,3-dihydro-1-benzoxepin -3-on (56)

a) IR - Spektrum (Chloroform)

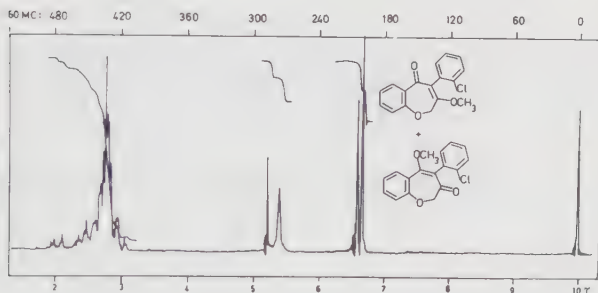


C-H Banden bei 3000, 2995 und 2830 cm^{-1}

C=O Valenzschwingungen bei 1655 und 1635 cm^{-1}

$\nu_{\text{C-O-C}}$: 1997 cm^{-1} mit einer Schulter bei 1105 cm^{-1}

b) $^1\text{H-NMR}$ - Spektrum (CDCl_3)



Acht aromatische H-Atome Multiplett von 1,95 τ - 3,10 τ

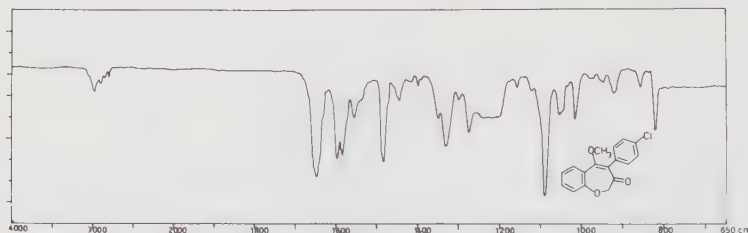
Signale der isomeren Verbindungen:

5,20 τ und 5,40 τ Singulets der beiden Methylengruppen;

6,60 τ und 6,70 τ Singulets der beiden Methoxygruppen.

5-Methoxy-4-(4-chlor-phenyl)-2.3-dihydro-1-benzoxepin
-3-on (57)

a) IR - Spektrum (Chloroform)



C-H Banden bei 3000 bis 2820 cm^{-1}

C=O Valenzschwingung bei 1650 cm^{-1}

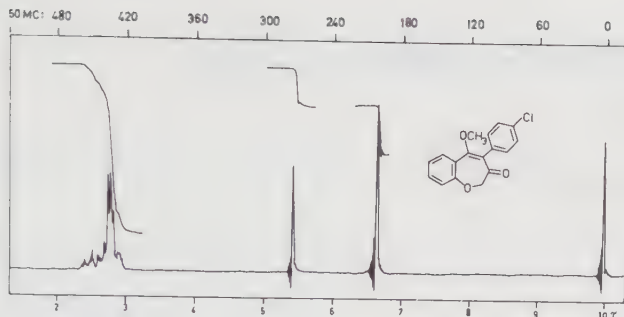
$\nu_{\text{C-O-C}}$: 1960 cm^{-1}

b) $^1\text{H-NMR}$ - Spektrum (CDCl_3)

Acht aromatische H-Atome von 2,38 τ - 2,95 τ

Singulett für die zwei H-Atome an C_2 bei 5,42 τ

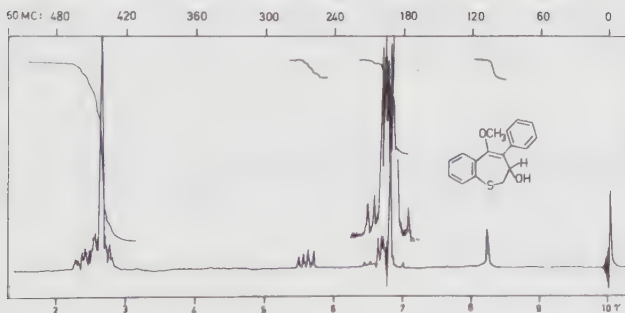
Singulett für die Methoxygruppe an C_5 bei 6,65 τ



IV. Spektren der Verbindungen 22, 58, 59, 60 und 61

5-Methoxy-3-hydroxy-4-phenyl-2,3-dihydro-1-benzothiepin (22)

¹H-NMR - Spektrum (CDCl₃)

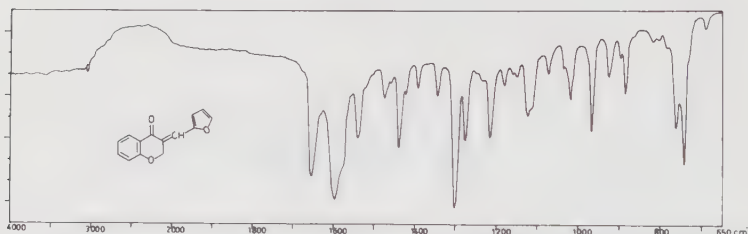


Singulett der Methoxygruppe bei 6,75 τ .

Die beiden H-Atome an C₂ und das H-Atom an C₃ bilden ein ABX - System, dessen Werte schlecht zu entnehmen sind, da die Signale zum Teil von der Methoxygruppe überdeckt werden.

3-(2-Furfuryliden)-chromanon-(4) (58)

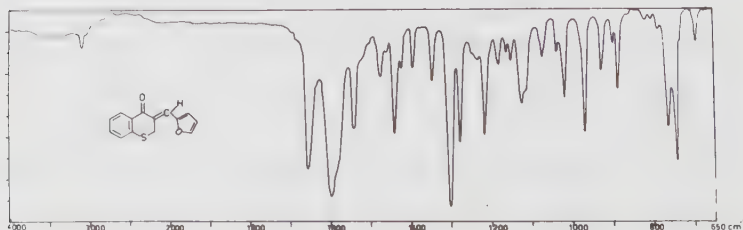
IR - Spektrum (KBr)



Das IR-Spektrum zeigt an wichtigen Banden nur eine Carbonylschwingung bei 1660 cm^{-1} sowie eine breite C=C-Doppelbindungsbande bei 1600 cm^{-1} .

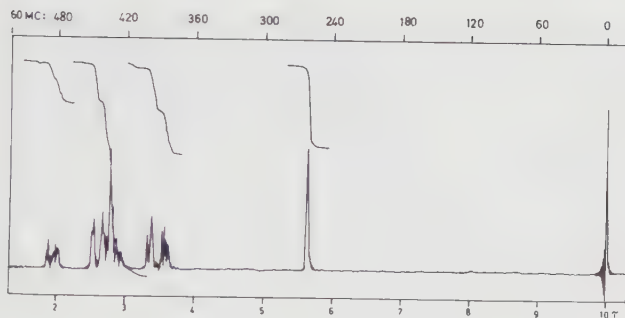
trans-3-(2-Furfuryliden)-1-thio-chromanon-(4) (59)

a) IR - Spektrum (KBr)



$\nu_{C=O}$: 1660 cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$: 1600 cm^{-1}

b) $^1\text{H-NMR}$ - Spektrum (CDCl_3)



1,85 τ - 2,05 τ Multiplett des Furanprotons an C_5 .

2,54 τ Signal für das "vinylische" Proton.

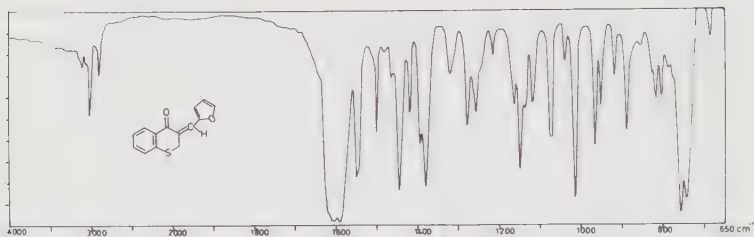
2,65 τ - 2,90 τ vier aromatische H-Atome.

3,30 τ - 3,65 τ Multiplett der zwei H-Atome des Furanringes.

5,62 τ Methylengruppe des 1-Thio-chromanon-(4)- Ringes

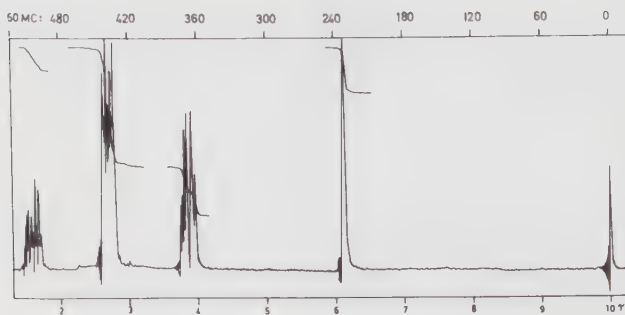
cis-3-(2-Furfuryliden)-1-thio-chromanon-(4) (60)

a) IR - Spektrum (KBr)



$\nu_{C=O} : 1615 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{C=C} : 1590 \text{ cm}^{-1}$

b) $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3)



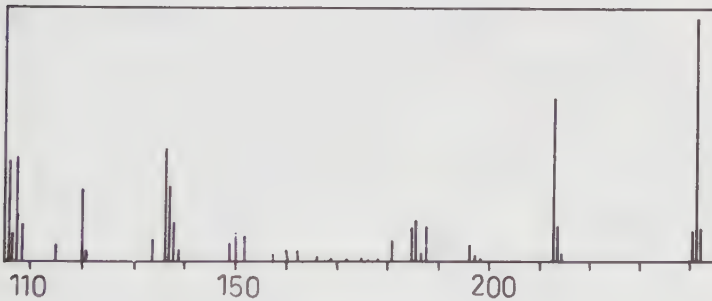
1,5 τ - 1,8 τ : Furanproton an C₅.

2,6 τ - 2,85 τ : Multiplett für vier aromatische Wasserstoffatome und für das "vinylische" Proton.

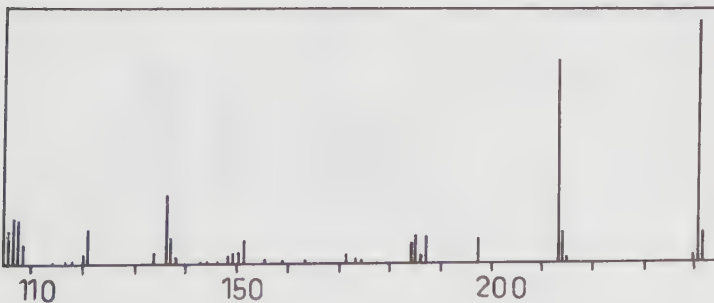
3,75 τ - 4,0 τ : Zwei Furanprotonen an C₃ und C₄

c) Massenspektren von 59 und 60

Spektrum von 59

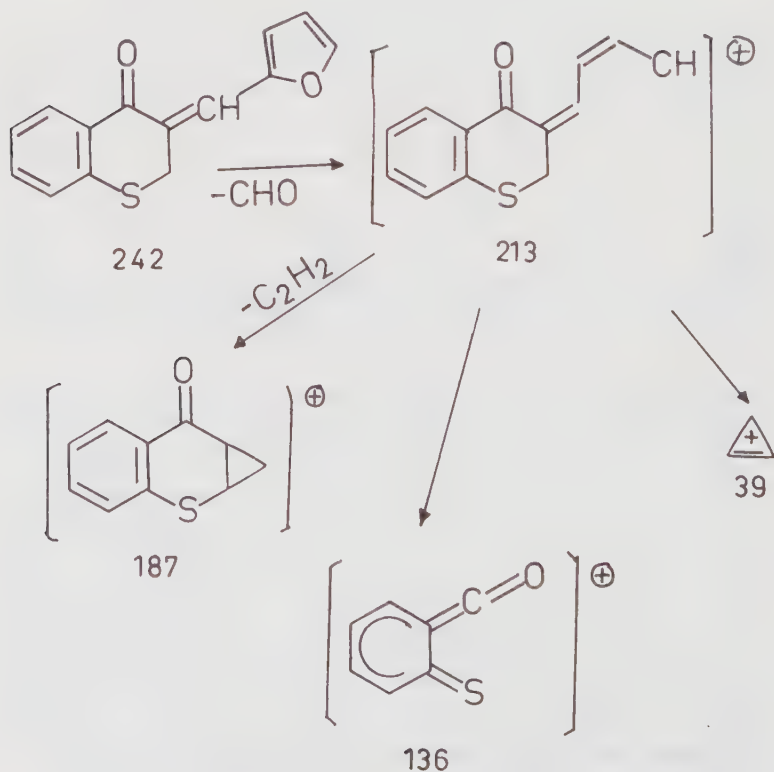


Spektrum von 60



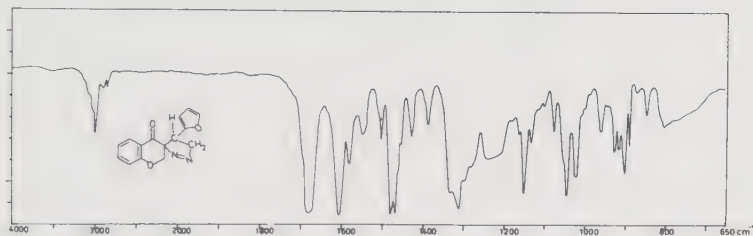
Die beiden Massenspektren zeigen die gleichen Fragmentierungen, mit etwas unterschiedlichen Intensitäten.

Das stärkste Signal mit der Massenzahl 242 wird jeweils vom Molekölion hervorgerufen. Das Fragment bei 213 wird durch Abspaltung von HCO aus dem Molekölion gebildet. Danach findet ein Zerfall in eine Viehlzahl von Bruchstücken geringer Intensität statt.



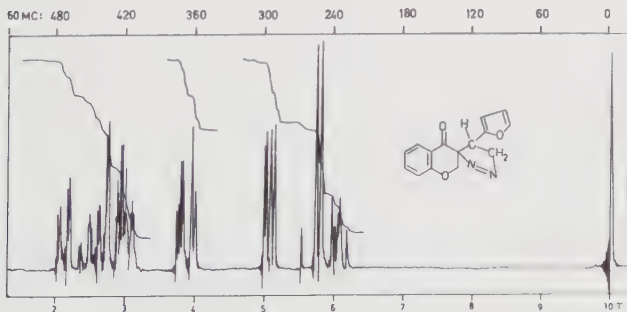
Spiro [chromanon-(4)-3,3'-(4'-Furyl-(2))-
pyrazolin-(2)] (61)

a) IR - Spektrum (Chloroform)



Carbonylbande bei 1680 cm⁻¹.

b) ¹H-NMR - Spektrum (CDCl₃)



- 2,0 τ - 2,2 τ : Furanproton an C₅.
2,2 τ - 2,3 τ : Vier aromatische Wasserstoffatome.
3,7 τ - 4,0 τ : Furanprotonen an C₃ und C₄.
4,97 τ - 5,14 τ : Quartett der Pyrazolin-Methylengruppe.
5,5 τ - 6,2 τ : Signale der Methylengruppe des Chromanon-(4)-
Ringes sowie des Protons an C₄.

E X P E R I M E N T E L L E R
=====

T E I L
=====

Sämtliche Schmelzpunkte sind unkorrigiert; zu ihrer Bestimmung diente ein Kupferblock nach Lindström.

Alle Angaben über Lösungsmittelgemische beziehen sich auf Raumteile.

Die Elementaranalysen wurden mit einem "C - H - N - Mikro-automat" der Firma Heraeus gemacht. Für ihre Ausführung danke ich Herrn Zankl, Institut für organische Chemie Erlangen. Die Analysenwerte wurden teilweise elektronisch erhalten.

In diesen Fällen sind keine Auswaagen angegeben.

Die ^1H - NMR - Spektren wurden mit einem 60 MHz Gerät der Firma Jeol, Tokio, gemessen. Für ihre Aufnahme möchte ich meinem Kollegen Herrn Dipl. Chem. A. Seubert danken.

Die Infrarot - Spektren wurden mit einem Leitz-Doppelstrahlgerät aufgenommen.

3-(4-Methyl-benzyliden)-1-thio-chromanon-(4) (1)

8,0 g (49 mMol) 1-Thio-chromanon-(4) und 5,8 g (49 mMol) p-Tolylaldehyd wurden in 50 ml 96 proz. Äthanol gelöst. In diese Lösung leitete man einen kräftigen Strom Chlorwasserstoffgas ein, wobei sich das Reaktionsgemisch bis fast zum Sieden erhitzte. Während des Einleitens, das 20 min währte, veränderte sich die Farbe der Lösung von gelb nach dunkelrot. Danach rieb man mit dem Glasstab bis zur beginnenden Kristallisation und ließ anschließend 4 Stunden verschlossen bei Raumtemperatur stehen. Das ausgefallene Produkt wurde abgesaugt, mit Methanol gewaschen und an der Luft getrocknet. Man erhielt 12,8 g (98 %) gelbes Rohprodukt mit Schmp.: 106 - 109°C.

Eine aus Methanol umkristallisierte Analysenprobe schmolz bei: 112 - 114°C.

Analyse:

C ₁₇ H ₁₄ OS	MG	266,4		
Einwaage :	4,565 mg			
Auswaagen:	12,840 mg CO ₂	und	2,166 mg H ₂ O	
Gefunden :	C: 76,76 %		H: 5,31 %	
Berechnet:	C: 76,67 %		H: 5,30 %	

3-(2-Chlor-benzyliden)-1-thio-chromanon-(4) (2)

4,0 g (24 mMol) 1-Thio-chromanon-(4) und 3,4 g (24 mMol) o-Chlorbenzaldehyd wurden, wie bei der Darstellung der Verbindung 1 beschrieben, behandelt. Nach eintägigem Stehen bei Raumtemperatur erhielt man 5,0 g (73%) gelblicher Kristalle vom Schmp.: 94 - 96°C.

Zur Analyse wurde zweimal aus Methanol umkristallisiert.

Der Schmelzpunkt erhöhte sich auf 97 - 98°C.

Analyse:

$C_{16}H_{11}ClOS$	MG	286,8		
Einwaage :		2,179 mg		
Auswaagen:	4,028 mg CO_2	und	0,855 mg H_2O	
Gefunden :	C: 66,68 %		H: 3,71 %	
Berechnet:	C: 66,91 %		H: 3,87 %	

3-(2,6-Dichlor-benzyliden)-1-thio-chromanon-(4) (3)

Eine Lösung von 3,0 g (18,3 mMol) 1-Thio-chromanon-(4) und 3,2 g (18,3 mMol) 2,6-Dichlorbenzaldehyd in 50 ml 96 proz. Äthanol wurde wie bei 40 behandelt. Es wurden so 5,3 g (90 %) farbloses Rohprodukt mit dem Schmp.: 118 - 120°C erhalten.

Eine Analysenprobe aus Methanol hatte den Schmp.:
121 - 122°C.

Analyse:

$C_{16}H_{10}Cl_2OS$	MG	321,2	
Einwaage :	3,350 mg		
Auswaagen:	5,399 mg CO_2	und	1,033 mg H_2O
Gefunden :	C: 59,64 %	H:	3,13 %
Berechnet:	C: 59,83 %	H:	3,14 %

3-(2-Benzyloxy-benzyliden)-1-thio-chromanon-(4) (4)

1,9 g (11,7 mMol) 1-Thio-chromanon-(4) und 2,5 g (11,7 mMol) 2-Benzyloxy-benzaldehyd ⁵⁰⁾ wurden in 30 ml 96 proz. Äthanol gelöst und wie bei 1 behandelt. Man erhielt 3,0 g (71 %) rotbraune Kristalle vom Schmp.: 95 - 98°C.

Zur Analyse wurde viermal aus Methanol umkristallisiert. Die so erhaltenen gelben Kristalle schmolzen bei: 100 - 103°C.

Analyse:

$C_{23}H_{18}O_2S$	MG	358,5		
Einwaage :		2,958 mg		
Auswaagen:	6,511 mg CO_2	und	1,451 mg H_2O	
Gefunden :	C: 77,14 %		H: 5,13 %	
Berechnet:	C: 77,06 %		H: 5,06 %	

3-(2,4,6-Trimethyl-benzyliden)-1-thio-chromanon-(4) (5)

Die Lösungen von 8,0 g (48,5 mMol) 1-Thio-chromanon-(4) und 7,1 g (49 mMol) Mesitylaldehyd in 50 ml 96 proz. Äthanol wurden wie bei 1 kondensiert. Nach dem Anreiben ließ man zur weiteren Kristallisation über Nacht bei Raumtemperatur stehen. Man erhielt 5,0 g (35 %) gelbes Rohprodukt vom Schm.: 122 - 124°C.

Durch nochmaliges Behandeln des Filtrates mit Salzsäuregas und vorsichtigem Versetzen mit Wasser konnten nochmals 4,0 g (28 %) des Produktes erhalten werden, wodurch sich die Gesamtausbeute auf 67 % erhöhte.

Zur Analyse wurde zweimal aus Methanol umkristallisiert; die Probe hatte den Schmp.: 126 - 128°C.

Analyse:

$C_{19}H_{18}OS$	MG	294,4		
Einwaage :		4,340 mg		
Auswaagen:	12,322 mg CO_2	und	2,394 mg H_2O	
Gefunden :	C: 77,48 %		H: 6,17 %	
Berechnet:	C: 77,53 %		H: 6,12 %	

3-(2-Methyl-benzyliden)-1-thio-chromanon-(4) (6)

20,0 g (120 mMol) 1-Thio-chromanon-(4) und 14,2 g (120 mMol) o-Tolylaldehyd wurden in 150 ml 96 proz. Äthanol gelöst und, wie bei der Darstellung von 1 beschrieben, durch Einleiten von Salzsäuregas kondensiert. Es fiel ein Öl aus, welches erst nach mehrtägigem Stehenlassen mit Methanol kristallisierte. Es wurden so 30,0 g (93 %) gelbe Kristalle vom Schmp.: 75 - 78°C erhalten.

Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol schmolz die Probe bei 78 - 79°C.

Analyse:

$C_{17}H_{14}OS$	MG	266,4		
Einwaage :		4,188 mg		
Auswaagen:	11,721 mg CO_2	und	1,907 mg H_2O	
Gefunden :	C: 76,38 %		H: 5,09 %	
Berechnet:	C: 76,67 %		H: 5,30 %	

7-Methoxy-3-(2.4.6-trimethyl-benzyliden)-1-thio-chromanon-(4) (7)

5,0 g (26 mMol) 7-Methoxy-1-thio-chromanon-(4) und 3,8 g (26 mMol) Mesitylaldehyd wurden in 50 ml 96 proz. Äthanol gelöst und, wie bei Vorschrift 1 angegeben, kondensiert. Man erhielt 7,2 g (60 %) farbloses Rohprodukt mit Schmp.: 158 - 163°C.

Zur Analyse wurde zweimal aus Methanol umkristallisiert. Die so erhaltenen farblosen Kristalle schmolzen bei 169 - 171°C.

Analyse:

$C_{20}H_{20}O_2S$	MG	324,4		
Einwaage :		5,326 mg		
Gefunden :	C: 74,28 %		H: 6,14 %	
Berechnet:	C: 74,04 %		H: 6,21 %	

3.α-Epoxy-3-(2-methyl-benzyl)-1-thio- chromanon-(4) (8)

Zu einer gerührten Suspension von 5,0 g (19 mMol) 3-(2-Methyl-benzyliden)-1-thio-chromanon-(4) (6) in 30 ml Methanol gab man 5 ml 30 proz. Wasserstoffperoxid und 5 ml 2 n NaOH. Durch eventuelles Kühlen mit Wasser hielt man die Temperatur während der ersten halben Stunde um 30°C. Danach ließ man bei Raumtemperatur weiterrühren. Nach einer Reaktionszeit von einem Tag wurde abfiltriert, mit Methanol und Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Man erhielt so 5,0 g (93 %) farbloses Rohprodukt mit Schmp.: 127 - 133°C. Zur Analyse wurde einmal aus Methanol/Aceton (3:1) umkristallisiert, wobei sich der Schmelzpunkt auf 136 - 137°C erhöhte.

Analyse:

$C_{17}H_{14}O_2S$	MG	282,3		
Einwaage :		4,564 mg		
Auswaagen:	12,131 mg CO_2	und	1,954 mg H_2O	
Gefunden :	C: 72,54 %		H: 4,79 %	
Berechnet:	C: 72,32 %		H: 4,99 %	

3.α-Epoxy-3-(4-methyl-benzyl)-1-thio-chromanon-(4) (9)

Die gerührte Suspension von 5,0 g (19 mMol) 3-(4-Methyl-benzyliden)-1-thio-chromanon-(4) (1) in 60 ml Methanol wurde mit 5 ml 30 proz. Wasserstoffperoxid und 5 ml 2n NaOH versetzt und wie bei 8 weiterbehandelt. Nach vier Stunden wurden 5,0 g (93 %) farbloses Produkt vom Schmelzpunkt 120 - 128°C erhalten.

Eine durch zweimaliges Umkristallisieren aus Methanol erhaltene Analysenprobe schmolz bei 133 - 135°C.

Analyse:

C ₁₇ H ₁₄ O ₂ S	MG	282,3		
Einwaage :		4,588 mg		
Auswaagen:	12,144 mg CO ₂	und	2,094 mg H ₂ O	
Gefunden :	C: 72,24 %		H: 5,10 %	
Berechnet:	C: 72,32 %		H: 4,99 %	

3.α-Epoxy-3-(2-chlor-benzyl)-1-thio-chromanon-(4) (10)

Zur gerührten Suspension von 4,0 g (14 mMol) 3-(2-Chlor-benzyliden)-1-thio-chromanon-(4) (2) in 60 ml Methanol wurden 4 ml 30 proz. Wasserstoffperoxid und 4 ml 2n NaOH gegeben und wie bei 8 verfahren. Nach eintägigem Rühren wurden 3,7 g (88 %) farbloses Rohprodukt erhalten, welches bei 130 - 136°C unter Zersetzung schmolz.

Eine Analysenprobe, die durch zweimaliges Umkristallisieren aus Methanol erhalten wurde, schmolz bei 133 - 137°C unter Zersetzung.

Analyse:

$C_{16}H_{11}ClO_2S$

302,8

Einwaage :

3,408 mg

Gefunden :

C: 63,67 %

H: 3,64 %

Berechnet:

C: 63,47 %

H: 3,66 %

3.α-Epoxy-3-(2.6-dichlor-benzyl)-1-thio-chromanon-(4) (11)

Die Suspension von 4,5 g (14 mMol) 3-(2.6-Dichlor-benzyliden)-1-thio-chromanon-(4) (3) in 60 ml Methanol wurde mit 4 ml 30 proz. Wasserstoffperoxid und 4 ml 2n NaOH versetzt und wie bei 8 behandelt. Nach eintägiger Reaktionszeit wurden 4,9 g (96 %) farbloses Produkt mit dem Schmelzpunkt 92 - 93⁰C erhalten.

Aus Methanol wurde zweimal umkristallisiert, wobei sich der Schmelzpunkt auf 98 - 100⁰C erhöhte.

Analyse:

C ₁₆ H ₁₀ Cl ₂ O ₂ S	MG	337,2	
Einwaage :		3,621 mg	
Gefunden :	C:	56,87 %	H: 2,97 %
Berechnet:	C:	56,99 %	H: 2,99 %

3.α-Epoxy-3-(2.4.6-trimethyl-benzyl)-1-thio-chromanon-(4) (12)

Zu einer Suspension von 4,5 g (15 mMol) 3-(2.4.6-Tri-methyl-benzyliden)-1-thio-chromanon-(4) (5) in 30 ml Methanol gab man 5 ml 30 proz. Wasserstoffperoxid und 5 ml 2n NaOH und verfuhr weiter wie bei 8 . Nach einwöchiger Reaktionszeit wurden 4,5 g (95 %) farbloses Reaktionsprodukt mit Schmelzpunkt 187 - 195⁰C erhalten.

Zur Analyse wurde zweimal aus Methanol umkristallisiert.
Die so erhaltene Probe hatte den Schmp.: 204 - 206°C.

Analyse:

$C_{19}H_{18}O_2S$	MG	310,4		
Einwaage :		4,898 mg		
Auswaagen:	13,182 mg CO_2	und	2,519 mg H_2O	
Gefunden :	C: 73,45 %		H: 5,75 %	
Berechnet:	C: 73,52 %		H: 5,85 %	

7-Methoxy-3- α -epoxy-3-(2.4.6-trimethyl-benzyl)-1-thio-
chromanon-(4) (13)

6,0 g (18,5 mMol) 7-Methoxy-3-(2.4.6-trimethyl-benzyl-
iden)-1-thio-chromanon-(4) (7) wurden in 60 ml Methanol
suspendiert. Nach Zugabe von 6 ml 30 proz. Wasserstoffper-
oxid und 6 ml 2n NaOH verfuhr man wie bei 8 . Nach ein-
tägigem Rühren wurden 5,4 (86 %) farblose Kristalle mit
Schmelzpunkt 101 - 103°C erhalten.

Zweimaliges Umkristallisieren aus Methanol brachte eine
Analyseprobe, die bei 103 - 104°C schmolz.

Analyse:

$C_{20}H_{20}O_3S$	MG	340,4		
Einwaage :		2,841 mg		
Gefunden :	C:	70,66 %	H:	5,97 %
Berechnet:	C:	70,56 %	H:	5,92 %

3.α-Epoxy-3-(2-benzyloxy-benzyl)-1-thio-chromanon-(4) (14)

2,2 g (6,1 mMol) 3-(2-Benzyloxy-benzyliden)-1-thio-chromanon-(4) (4) wurden in 30 ml Methanol suspendiert. Nach Zugabe von 3 ml 30 proz. Wasserstoffperoxid und 3 ml 2n NaOH wurde wie bei 8 verfahren. Die Reaktion war nach zwei Tagen beendet und brachte 2,0 g (87 %) farbloses Rohprodukt vom Schmp.: 122 - 127°C.

Zur Analyse wurde zweimal aus Methanol umkristallisiert. Die so erhaltene Probe schmolz bei 130 - 133°C.

Analyse:

$C_{23}H_{18}O_3S$	MG	374,5		
Einwaage :		4,228 mg		
Auswaagen:	11.481 mg CO ₂	und	2,048 mg H ₂ O	
Gefunden :	C:	74,10 %	H:	4,89 %
Berechnet:	C:	73,80 %	H:	4,85 %

3-(2.4.6-Trimethyl-benzyliden)-1-thio-chroman-4-yl-
1-oxid (15)

1,0 g (3,4 mMol) 3-(2.4.6-Trimethyl-benzyliden)-1-thio-chroman-4-yl (5) wurden in 20 ml Eisessig suspendiert, mit 3,5 g (3,4 mMol) 30 proz. Wasserstoffperoxid versetzt und zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine klare Lösung entstand. Danach verdünnte man mit Wasser auf 100 ml. Es fielen 1,0 g (95 %) farbloses Rohprodukt vom Schmelzpunkt 156 - 158°C aus.

Zur Analyse wurde zweimal aus Methanol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt erhöhte sich hierbei auf 162 - 163°C.

Analyse:

$C_{19}H_{18}O_2S$	MG	310,4		
Einwaage :		4,123 mg		
Auswaagen:	11,125 mg CO_2	und	2,150 mg H_2O	
Gefunden :	C: 73,61 %		H: 5,70 %	
Berechnet:	C: 73,51 %		H: 5,85 %	

4-(2-Methyl-phenyl)-2.3.4.5-tetrahydro-1-benzothiepin-
dion-(3.5) (16)

2,0 g (7,1 mMol) 3.α-Epoxy-3-(2-methyl-benzyl)-1-thiochromanon-(4) (8) wurden portionsweise unter Rühren in 40 ml eisgekühlte konz. Schwefelsäure eingetragen. Die rote Lösung rührte man unter Beibehaltung der Kühlung noch 30 min und goß anschließend auf Eis. Nach einstündigem Stehen wurde die wässrige Phase vom Reaktionsprodukt abdekantiert und dieses mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels i.Vak. blieb ein dunkelrotes Öl zurück, das mit Methanol zögernd kristallisierte zu 0,9 g (45 %) brauner Kristalle, die bei 65 - 80°C schmolzen.

Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Methanol und Isopropanol wurde eine farblose Analysenprobe erhalten mit Schmp.: 120 - 122°C.

Analyse:

$C_{17}H_{14}O_2S$	MG	282,4	
Einwaage :		4,424 mg	
Gefunden :	C:	72,01 %	H: 5,14 %
Berechnet:	C:	72,31 %	H: 4,98 %

4-(4-Methyl-phenyl)-2.3.4.5-tetrahydro-1-benzothiepin-
dion-(3,5) (17)

3,0 g (10,6 mMol) 3.α-Epoxy-3-(4-methyl-benzyl)-1-thiochromanon-(4) (9) wurden unter Rühren in 50 ml eisgekühlte konz. Schwefelsäure eingetragen. Anschließend ließ man die dunkelrote Lösung im Lauf von 30 min auf Raumtemperatur erwärmen. Danach wurde der Ansatz in Eis eingerührt und die Suspension mit Benzol extrahiert. Die Benzollösung wurde mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und i.Vak. abgedampft. Der braune Rückstand wog 2,5 g (84 %) und schmolz bei 110 - 121°C.

Durch viermaliges Umkristallisieren aus Methanol wurden farblose Kristalle erhalten, die bei 133 - 135°C schmolzen.

Analyse:

C ₁₇ H ₁₄ O ₂ S	MG	282,3		
Einwaage :		2,983 mg		
Auswaagen:		5,813 mg CO ₂	und	1,427 mg H ₂ O
Gefunden :	C:	72,05 %	H:	4,97 %
Berechnet:	C:	72,32 %	H:	4,99 %

5-Methoxy-4-phenyl-2.3-dihydro-1-benzothiepin-3-on (19)

Zu einer mit Eis gekühlten Suspension von 3,0 g (11 mMol) 4-Phenyl-2.3.4.5-tetrahydro-1-benzothiepin-dion-(3.5) (18) in 50 ml Äther gab man unter Rühren 15 ml (38 mMol) einer kalten 10 proz. ätherischen Diazomethanolösung. Die Diazomethanolösung wurde aus Nitrosomethylharnstoff hergestellt⁵¹⁾. Unter fortwährendem Rühren ließ man die Temperatur im Laufe von zwei Stunden auf Raumtemperatur steigen, wobei die Substanz in Lösung ging. Nach Zugabe von weiteren 10 ml Diazomethanolösung wurde über Nacht stehengelassen. Danach wurde der Äther i. Vak. abgezogen und das zurückgebliebene Öl mit wenig Methanol kristallisiert. Absaugen der Kristalle und Waschen mit Methanol brachte 1,0 g (31 %) braune Kristalle, die bei 65 - 70°C schmolzen. Zur Analyse wurde dreimal aus Methanol umkristallisiert, wobei sich der Schmelzpunkt der farblosen Kristalle auf 77 - 80°C erhöhte.

Analyse:

$C_{17}H_{14}O_2S$	MG	282,4	
Einwaage :	4,362 mg		
Gefunden :	C: 72,19 %	H: 4,95 %	
Berechnet:	C: 72,34 %	H: 4,99 %	

5-Methoxy-4-(2-methyl-phenyl)-2,3-dihydro-
1-benzthiepin-3-on (20)

2,0 g (7 mMol) 4-(2-Methyl-phenyl)-2,3,4,5-tetrahydro-1-benzothiepin-dion-(3.5) (16) wurden in 50 ml Äther suspendiert. Durch Kühlen mit Eis wurde die Temperatur unter + 5°C gehalten. Nach Zugabe von 10 ml (25 mMol) einer kalten 10 proz. ätherischen Diazomethanlösung wurde der Ansatz, wie bei der Darstellung der Verbindung 19 beschrieben, weiterbehandelt. Es wurden 1,4 g (68 %) gelbes Rohprodukt erhalten, das bei 91 - 94°C schmolz.

Eine Analysenprobe, die durch zweimaliges Umkristallisieren aus Methanol erhalten wurde, hatte den Schmp.: 101 - 103°C.

Analyse:

$C_{18}H_{16}O_2S$	MG	296,4	
Einwaage :	5,387	mg	
Gefunden :	C: 73,28 %	H: 5,52 %	
Berechnet:	C: 72,94 %	H: 5,44 %	

5-Methoxy-4-(4-methyl-phenyl)-2.3-dihydro-
1-benzothiepin-3-on (21)

1,0 g (3,5 mMol) 4-(4-Methyl-phenyl)-2.3.4.5-tetrahydro-1-benzothiepin-dion-(3.5) (17) wurde unter Rühren in 30 ml eisgekühltem Äther suspendiert. Danach gab man 10 ml (25 mMol) einer kalten 10 proz. ätherischen Diazomethanolösung hinzu und verfuhr weiter wie bei der Darstellung der Verbindung 19. Man erhielt 0,6 g (60 %) gelbe Kristalle, welche bei 116 - 118°C schmolzen.

Eine Analysenprobe, erhalten durch zweimaliges Umkristallisieren aus Methanol, hatte den Schmp.: 119 - 121°C

Analyse:

C ₁₈ H ₁₆ O ₂ S	MG	296,4	
Einwaage :	2,837 mg		
Gefunden :	C: 73,15 %	H: 5,38 %	
Berechnet:	C: 72,94 %	H: 5,44 %	

3.α-Epoxy-3-(2-methyl-benzyl)-1-thio-chromanon-(4)-
1.1-dioxid (23)

2,0 g (7,0 mMol) 3.α-Epoxy-3-(2-methyl-benzyl)-1-thio-chromanon-(4) (8) wurden in 60 ml Eisessig suspendiert, mit 8 ml 30 proz. Wasserstoffperoxid versetzt und 30 min am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen gab man 5 ml Wasser zu und sorgte durch Anreiben mit dem Glasstab für baldige Kristallisation des Reaktionsproduktes. Es fielen farblose Kristalle an, die nach zweistündigem Stehen abfiltriert und an der Luft getrocknet wurden. Die Ausbeute betrug 2,0 g (91 %) mit Schmp.: 150 - 153°C.

Zur Analyse wurde einmal aus Methanol umkristallisiert, wodurch sich der Schmelzpunkt auf 155 - 156°C erhöhte.

Analyse:

$C_{17}H_{14}SO_4$	MG	314,4		
Einwaage :		4,974 mg		
Auswaagen:	11,878 mg CO_2	und	2,037 mg H_2O	
Gefunden :	C: 65,17 %		H: 4,58 %	
Berechnet:	C: 64,96 %		H: 4,49 %	

3.α-Epoxy-3-(4-methyl-benzyl)-1-thio-chromanon-(4)-
1.1-dioxid (24)

5,0 g (13,0 mMol) 3.α-Epoxy-3-(4-methyl-benzyl)-1-thio-chromanon-(4) (9) wurden in 100 ml Eisessig suspendiert, mit 20 ml 30 proz. Wasserstoffperoxid versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch Dünnschichtchromatographie der Reaktionslösung an Kieselgel Woellm GF₂₅₄ kontrolliert. Nach einem Tag war die Umsetzung beendet, worauf zur Vervollständigung der Ausfällung 30 ml Wasser zugegeben wurden. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit Wasser wurden 5,0 g (90 %) farblose Kristalle erhalten; Schmp.: 172 - 177°C.

Zur Analyse wurde aus Methanol umkristallisiert. Die so erhaltenen Kristalle schmolzen bei 180 - 182°C

Analyse:

C ₁₇ H ₁₄ O ₄ S	MG	314,3		
Einwaage :		4,897 mg		
Auswaagen:	11,673 mg CO ₂	und	1,948 mg H ₂ O	
Gefunden :	C: 65,05 %		H: 4,45 %	
Berechnet:	C: 64,96 %		H: 4,49 %	

3.α-Epoxy-3-(2-chlor-benzyl)-1-thio-chromanon-(4)-
1.1-dioxid (25)

4,0 g (13,3 mMol) 3.α-Epoxy-3-(2-chlor-benzyl)-1-thio-chromanon-(4) (10) wurden mit 50 ml Eisessig sowie 10 ml 30 proz. Wasserstoffperoxid versetzt und 30 min zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen versetzte man mit 2 ml Wasser und rieb mit dem Glasstab bis zur beginnenden Kristallisation. Zur Vervollständigung ließ man noch eine Stunde stehen. Nach Abfiltrieren und Auswaschen mit Wasser wurden 4,0 g (90 %) farbloses Produkt mit Schmelzpunkt 190 - 195°C erhalten.

Zur Analyse wurde zweimal aus Methanol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt erhöhte sich auf 200 - 202°C.

Analyse:

$C_{16}H_{11}ClO_4S$	MG	334,8	
Einwaage :	3,040 mg		
Auswaagen:	6,401 mg CO_2	und	1,690 mg H_2O
Gefunden :	C: 57,49 %	H:	3,09 %
Berechnet:	C: 57,41 %	H:	3,31 %

3.α-Epoxy-3-(2.6-dichlor-benzyl)-1-thio-chromanon-(4)-
1.1-dioxid (26)

2,0 g (6,0 mMol) 3.α-Epoxy-3-(2.6-dichlor-benzyl)-1-thio-chromanon-(4) (11) wurden mit 20 ml Eisessig sowie 10 ml 30 proz. Wasserstoffperoxid übergossen und 20 min zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur versetzte man mit 5 ml Wasser und ließ zur Vervollständigung der Kristallisation noch zwei Stunden stehen. Es wurden 2,0 g (92 %) eines farblosen Produktes erhalten, das bei 86 - 89°C schmolz.

Eine Analysenprobe, die durch zweimaliges Umkristallisieren aus Methanol erhalten wurde, schmolz bei 92 - 93°C.

Analyse:

C₁₆H₁₀Cl₂O₄S MG 369,2

Einwaage : 5,261 mg

Gefunden : C: 52,53 % H: 2,82 %

Berechnet: C: 52,05 % H: 2,73 %

3.α-Epoxy-3-(2.4.6-trimethyl-benzyl)-1-thio-chromanon-
(4)-1.1-dioxid (27)

1,0 g (3,2 mMol) 3.α-Epoxy-3-(2.4.6-trimethyl-benzyl)-1-thio-chromanon-(4) (12) wurde in 20 ml Eisessig suspendiert, mit 4 ml 30 proz. Wasserstoffperoxid versetzt und einen Tag bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine klare Lösung entstand. Dann gab man nochmals 4 ml 30 proz. Wasserstoffperoxid zu und rührte einen weiteren Tag, dabei kristallisierte ein farbloses Produkt aus. Zur Vervollständigung der Ausfällung gab man noch Wasser hinzu, ließ zwei Stunden stehen und filtrierte danach ab.

Das Rohprodukt wog 0,8 g (73 %) und schmolz bei 174 - 175°C. Umkristallisieren aus Methanol erhöhte den Schmelzpunkt auf 175 - 176°C.

Analyse:

$C_{19}H_{18}O_4S$	MG	342,4	
Einwaage :		4,526 mg	
Auswaagen:	11,076 mg CO_2	und	2,040 mg H_2O
Gefunden :	C: 66,79 %	H:	5,05 %
Berechnet:	C: 66,65 %	H:	5,30 %

3.α-Epoxy-3-(2-benzyloxy-benzyl)-1-thio-chromanon-(4)-
1.1-dioxid (28)

Zur Suspension von 3,5 g (9,1 mMol) 3.α-Epoxy-3-(2-benzyloxy-benzyl)-1-thio-chromanon-(4) (14) in 50 ml Eisessig gab man 10 ml 30 proz. Wasserstoffperoxid. Nach eintägigem Rühren bei Raumtemperatur war die Reaktion beendet, es wurde abfiltriert mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt wog 3,4 g (92 %) und schmolz bei 178 - 183°C. Zur Analyse wurde zweimal aus Methanol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt erhöhte sich hierbei auf 183 - 185°C.

Analyse:

C ₂₃ H ₁₈ O ₅ S	MG	406,3		
Einwaage :		4,012 mg		
Auswaagen:	10,134 mg CO ₂	und	1,720 mg H ₂ O	
Gefunden :	C: 69,05 %		H: 4,38 %	
Berechnet:	C: 68,76 %		H: 4,43 %	

4-(4-Methyl-phenyl)-2,3,4,5-tetrahydro-1-benzothiepin-
dion-(3,5)-1,1-dioxid (31)

3,0 g (9,5 mMol) 3.α-Epoxy-3-(4-methyl-benzyl)-1-thio-
chromanon-(4)-1,1-dioxid (24) wurden portionsweise unter
Rühren in 50 ml eisgekühlte konz. Schwefelsäure eingetragen.
Nach 30 min. wurde das dunkelrote Reaktionsgemisch in Eis ge-
rührt und die entstandene Emulsion mit Benzol extrahiert.
Nach dem Neutralwaschen mit Wasser, Trocknen und Abdestil-
lieren i.Vak. blieb ein rotes Öl zurück, das mit Methanol
kristallisierte. Absaugen und Waschen mit Methanol brachte
2,1 g (70 %) Rohprodukt; Schmp.: 125 - 137°C.
Durch viermaliges Umkristallisieren aus Methanol wurde eine
Analysenprobe erhalten. Schmelzpunkt der farblosen Kristalle:
151 - 152°C.

Analyse:

$C_{17}H_{14}O_4S$	MG	314,3		
Einwaage :		5,806 mg		
Gefunden :	C:	65,20 %	H:	4,65 %
Berechnet:	C:	64,96 %	H:	4,49 %

3,5-Dimethoxy-4-phenyl-1-benzothiepin-1.1-dioxid (32)

2,0 g (6,5 mMol) 4-Phenyl-2.3.4.5-tetrahydro-1-benzothiepin-dion-(3.5)-1.1-dioxid (29) wurden in 40 ml eisgekühltem Äther unter Rühren suspendiert. Nach Zugabe von 10 ml (25 mMol) einer 10 proz. ätherischen Diazomethanlösung verfuhr man weiter wie bei 19. Es wurde 1,9 g (89 %) farbloses Rohprodukt erhalten; Schmp.: 140 - 143°C.

Eine Analysenprobe wurde durch zweimaliges Umkristallisieren aus Methanol erhalten. Diese Probe schmolz bei 145 - 147°C.

Analyse:

C ₁₈ H ₁₆ O ₄ S	MG	328,4		
Einwaage :		5,310 mg		
Gefunden :	C:	65,54 %	H:	4,89 %
Berechnet:	C:	65,84 %	H:	4,91 %

3,5-Dimethoxy-4-(4-fluor-phenyl)-1-benzothiepin-1.1-dioxid (33)

0,5 g (1,5 mMol) 4-(4-Fluor-phenyl)-2.3.4.5-tetrahydro-1-benzothiepin-dion-(3.5)-1.1-dioxid (30) wurden in 50 ml Äther suspendiert. Danach gab man 5 ml (12 mMol) 10 proz. Diazomethanlösung zu und verfuhr weiter wie bei 19.

Man erhielt 0,5 g (95 %) gelbliches Rohprodukt, das bereits sehr rein war, und bei 189 - 191°C schmolz.

Umkristallisieren aus Methanol erhöhte den Schmelzpunkt nicht.

Analyse:

$C_{18}H_{15}FO_4S$	MG	346,4		
Einwaage :		4,649 mg		
Auswaagen:	10,681 mg CO_2	und	1,941 mg H_2O	
Gefunden :	C: 62,72 %		H: 4,31 %	
Berechnet:	C: 62,42 %		H: 4,37 %	

3.5-Dimethoxy-4-(4-methyl-phenyl)-1-benzothiepin-
1.1-dioxid (34)

2,0 g (6,3 mMol) 4-(4-Methyl-phenyl)-2.3.4.5-tetrahydro-1-benzothiepin-dion-(3.5)-1.1-dioxid (31) wurden in 50 ml eisgekühltem Äther unter Rühren suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde mit 10 ml (25 mMol) 10 proz. ätherischer Diazomethanolösung versetzt und der Ansatz weiterbehandelt, wie bei 19 beschrieben.

Es wurden 1,5 g (68 %) gelbes Rohprodukt erhalten mit Schmp.: 163 - 168°C.

Eine Analysenprobe, die durch zweimaliges Umkristallisieren aus Methanol erhalten wurde, schmolz bei 170 - 171°C.

Analyse:

$C_{19}H_{18}O_4S$	MG	342,4		
Einwaage :		3,201 mg		
Auswaagen:	7,846 mg CO_2	und	1,059 mg H_2O	
Gefunden :	C: 66,84 %		H: 5,44 %	
Berechnet:	C: 66,65 %		H: 5,30 %	

3-(2-Methyl-benzyliden)-chromanon-(4) (38)

3,0 g (20,0 mMol) Chromanon-(4) und 2,4 g (20,0 mMol) o-Tolylaldehyd wurden in 30 ml 96 proz. Äthanol gelöst und wie bei 1 mit Salzsäure behandelt. Es wurden so 3,5 g (70 %) gelbliches Rohprodukt vom Schmelzpunkt 60 - 63°C erhalten.

Umkristallisieren aus Methanol brachte eine Analysenprobe vom Schmp.: 63 - 64°C.

Analyse:

$C_{17}H_{14}O_2$	MG	250,3		
Einwaage :		2,834 mg		
Gefunden :	C: 81,29 %		H: 5,54 %	
Berechnet:	C: 81,57 %		H: 5,38 %	

3-(4-Methyl-benzyliden)-chromanon-(4) (39)

3,0 g (20,0 mMol) Chromanon-(4) und 2,4 g (20,0 mMol) p-Tolylaldehyd wurden in 50 ml 96 proz. Äthanol gelöst und, wie bei Vorschrift 1 beschrieben, kondensiert. Es wurden so 4,0 g (80 %) schwach gelbliches Rohprodukt vom Schmp.: 100 - 102°C erhalten.

Eine Analysenprobe aus Methanol hatte einen Schmp.: von 103 - 104°C.

Analyse:

$C_{17}H_{14}O_2$	MG	250,3		
Einwaage :		5,248 mg		
Auswaagen:	15,699 mg CO_2 ,	und	4,875 mg H_2O	
Gefunden :	C: 81,68 %		H: 5,74 %	
Berechnet:	C: 81,58 %		H: 5,64 %	

3-(2-Chlor-benzyliden)-chromanon-(4) (40)

1,7 g (11,5 mMol) Chromanon-(4) und 1,6 g (11,5 mMol) o-Chlorbenzaldehyd wurden in 20 ml 96 proz. Äthanol gelöst und im Wasserbad bis kurz vor die Siedetemperatur erhitzt. Dann gab man 1 ml einer gesättigten Lösung von Natriumhydroxid in Methanol zu, worauf Verfärbung über gelb nach

dunkelrot eintrat. Nach weiterem 10 minütigen Erhitzen im Wasserbad ließ man erkalten und rieb mit dem Glasstab bis zur beginnenden Kristallisation, um eine ölige Ausfällung des Produktes zu verhindern. Es wurden so 1,7 g (71 %) fast farbloses Rohprodukt vom Schmp.: 80 - 84°C erhalten.

Eine Analysenprobe, die durch zweimaliges Umkristallisieren aus Methanol erhalten wurde, schmolz bei 83 - 84°C.

Analyse:

$C_{16}H_4ClO_2$	MG	270,7		
Einwaage :		5,013 mg		
Auswaagen:	12,972 mg CO_2	und	2,290 mg H_2O	
Gefunden :	C: 70,74 %		H: 3,93 %	
Berechnet:	C: 70,99 %		H: 4,10 %	

3-(4-Chlor-benzyliden)-chromanon-(4) (41)

4,0 g (27,0 mMol) Chromanon-(4) und 3,8 g (27,0 mMol) p-Chlorbenzaldehyd wurden in 50 ml 96 proz. Äthanol gelöst und wie bei 1 mit Chlorwasserstoffgas behandelt. Man erhielt 4,4 g (60 %) fast farbloses Rohprodukt, das bei 158 - 161°C schmolz.

Zur Analyse wurde einmal aus Methanol umkristallisiert.
Diese Probe hatte einen Schmelzpunkt von 163 - 164°C.

Analyse:

$C_{16}H_{11}ClO_2$	MG	270,7		
Einwaage :		3,071 mg		
Gefunden :	C:	70,74 %	H:	3,93 %
Berechnet:	C:	70,99 %	H:	4,10 %

7-Methoxy-3-(2.6-dichlor-benzyliden)-chromanon-(4) (42)

Die Lösung von 5,0 g (28,5 mMol) 7-Methoxy-chromanon-(4) und 5,0 g (28,5 mMol) 2.6-Dichlorbenzaldehyd in 60 ml 96 proz. Äthanol wurde im Wasserbad erhitzt. Nach der Zugabe von 2 ml methanolischer Natronlauge verfuhr man weiter wie bei 40. Das farblose Rohprodukt wog 4,0 g (42 %) und schmolz bei 98 - 102°C.

Eine Analysenprobe, die durch zweimaliges Umkristallisieren aus Methanol erhalten wurde, hatte den Schmp.: 103 - 104°C.

Analyse:

$C_{17}H_{12}Cl_2O_3$	MG	335,2
-----------------------	----	-------

Einwaage :	4,802 mg			
Auswaagen:	10.792 mg CO ₂	und	1,538 mg H ₂ O	
Gefunden :	C: 61,23 %		H: 3,56 %	
Berechnet:	C: 60,92 %		H: 3,61 %	

3.α-Epoxy-3-(2-methyl-benzyl)-chromanon-(4) (43)

Die Suspension von 3,0 g (12,0 mMol) 3-(2-Methyl-benzyliden)-chromanon-(4) (38) in 30 ml Methanol wurde, wie bei 8 beschrieben, mit 3 ml 30 proz. Wasserstoffperoxid und 3 ml 2n NaOH versetzt und einen Tag gerührt. Es wurden so 3,2 g (100 %) farblose Kristalle erhalten, die bei 119 - 121°C schmolzen.

Eine Analysenprobe, erhalten durch einmalige Umkristallisation aus Methanol, hatte einen Schmelzpunkt von 121 - 122°C.

Analyse:

C ₁₇ H ₁₄ O ₃	MG	266,3		
Einwaage :	5,020 mg			
Auswaagen:	14,147 mg CO ₂	und	2,554 mg H ₂ O	
Gefunden :	C: 76,90 %		H: 5,35 %	
Berechnet:	C: 76,67 %		H: 5,30 %	

3.α-Epoxy-3-(4-methyl-benzyl)-chromanon-(4) (44)

Die gerührte Suspension von 3,5 g (14,0 mMol) 3-(4-Methylbenzyliden)-chromanon-(4) (39) in 30 ml Methanol wurde mit 3,5 ml 30 proz. Wasserstoffperoxid sowie 3,5 ml 2n NaOH versetzt und entsprechend der zur Darstellung von 8 gegebenen Vorschrift verfahren. Die Reaktion war nach zwei Stunden beendet und brachte 3,5 g (94 %) farbloses Reaktionsprodukt vom Schmp.: 132 - 134°C.

Zur Analyse wurde zweimal aus Methanol umkristallisiert, wobei sich der Schmelzpunkt auf 134 - 136°C erhöhte.

Analyse:

C ₁₇ H ₁₄ O ₃	MG	266,3	
Einwaage :		4,456 mg	
Gefunden :	C:	76,91 %	H: 5,17 %
Berechnet:	C:	76,68 %	H: 5,30 %

3.α-Epoxy-3-(2-chlor-benzyl)-chromanon-(4) (45)

1,4 g (5,2 mMol) 3-(2-Chlor-benzyliden)-chromanon-(4) (40) wurden in 20 ml Methanol suspendiert. Nach Zugabe von 1,5 ml 30 proz. Wasserstoffperoxid und 1,5 ml 2n NaOH wurde weiterverfahren wie bei 8 beschrieben. Nach eintägigem Rühren re-

sultierten 1,3 g (88 %) farbloses Produkt mit Schmp.: 125 - 126°C.

Umkristallisieren aus Methanol erhöhte den Schmelzpunkt auf 128 - 130°C.

Analyse:

$C_{16}H_{11}ClO_3$	MG	286,7		
Einwaage :		4,846 mg		
Auswaagen:	11,946 mg CO_2	und	1,872 mg H_2O	
Gefunden :	C: 67,27 %		H: 3,97 %	
Berechnet:	C: 67,02 %		H: 3,88 %	

3.α-Epoxy-3-(4-chlor-benzyl)-chromanon-(4) (46)

Die Suspension von 2,8 g (10,0 mMol) 3-(4-Chlor-benzyliden)-chromanon-(4) (41) in 40 ml Methanol wurde mit 3 ml 30 proz. Wasserstoffperoxid und 3 ml 2n NaOH versetzt. Danach wurde weiterverfahren wie bei 8 beschrieben. Man erhielt 2,8 g (94 %) farbloses Produkt mit Schmp.: 119 - 122°C.

Eine Analysenprobe, die durch zweimaliges Umkristallisieren aus Methanol erhalten wurde, schmolz bei 124 - 126°C.

Analyse:

$C_{16}H_{11}ClO_3$	MG	286,7		
Einwaage :		3,075 mg		
Gefunden :	C:	67,04 %	H:	3,74 %
Berechnet:	C:	67,02 %	H:	3,87 %

7-Methoxy-3. α -epoxy-3-(2,6-dichlor-benzyl)-chromanon-(4) (47)

2,8 g (8,3 mMol) 7-Methoxy-3-(2,6-dichlor-benzyliden)-chromanon-(4) (42) wurden in 30 ml Methanol suspendiert, mit 3 ml 30 proz. Wasserstoffperoxid und 3 ml 2n NaOH versetzt und wie bei 8 behandelt. Die Reaktion war nach einem Tag beendet. Man erhielt 2,5 g (85 %) farbloses Reaktionsprodukt mit dem Schmp.: 141 - 142°C.

Die Substanz wurde zweimal aus Methanol umkristallisiert und schmolz dann konstant bei 143 - 145°C.

Analyse:

$C_{17}H_{12}Cl_2O_4$	MG	351,2		
Einwaage :		4,747 mg		
Gefunden :	C:	58,48 %	H:	3,24 %
Berechnet:	C:	58,18 %	H:	3,43 %

4-(2-Methyl-phenyl)-2,3,4,5-tetrahydro-1-benzoxepin-
dion-(3.5) (49)

In 50 ml eisgekühlte konz. Schwefelsäure wurden 3,0 g (11,3 mmol) 3.α-Epoxy-3-(2-methyl-benzyl)-chromanon-(4) (43) portionsweise unter Rühren eingetragen. Man ließ noch 30 min bei Eiskühlung weitererrühren, goß dann in Eis und extrahierte das Reaktionsprodukt mit Äther. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. blieben 2,7 g (90 %) hellgelbes Öl zurück, das allen Kristallisationsversuchen widerstand.

Zur Analyse wurde das Öl durch Säulenchromatographie mittels Kieselgel gereinigt. Da das Öl hartnäckig Lösungsmittel zurückhielt, konnten keine besseren Analysenwerte erzielt werden.

Analyse:

$C_{17}H_{14}O_3$	MG	266,3		
Einwaage :	2,589 mg			
Gefunden :	C: 75,88 %	H: 5,52 %		
Berechnet:	C: 76,68 %	H: 5,30 %		

4-(4-Methyl-phenyl)-2.3.4.5-tetrahydro-1-benzoxepin-
dion-(3.5) (50)

3,0 g (11,3 mMol) 3. α -Epoxy-3-(4-methyl-benzyl)-chromanon-(4)
(44) wurden portionsweise in 50 ml eisgekühlte konz. Schwefelsäure eingetragen. Das Reaktionsgemisch färbte sich dunkelrot und wurde noch eine Stunde bei Raumtemperatur weitergerührt. Danach gab man auf 200 g Eis, filtrierte das farblose Produkt ab, löste es in Äther und wusch mit Wasser neutral. Nach Abdestillieren des Äthers wurden 2,9 g (97 %) Rohprodukt erhalten; Schmp.: 80 - 88°C

Eine Analysenprobe, die durch zweimaliges Umkristallisieren aus Methanol erhalten wurde, schmolz bei 94 - 96 °C.

Analyse:

C ₁₇ H ₁₄ O ₃	MG	266,3		
Einwaage:		3,800 mg		
Gefunden :	C:	76,38 %	H:	5,22 %
Berechnet:	C:	76,67 %	H:	5,30 %

4-(2-Chlor-phenyl)-2.3.4.5-tetrahydro-1-benzoxepin-
dion-(3.5) (51)

4,0 g (14,0 mMol) 3.α-Epoxy-3-(2-chlor-benzyl)-
chromanon-(4) (45) wurden während 15 min in 60 ml eis-
gekühlte konz. Schwefelsäure eingetragen. Nach 10 min war
die Reaktion beendet. Danach wurde das rote Reaktionsge-
misch in Eis eingerührt. Das ausgefallene farblose Roh-
produkt wurde abfiltriert, mit Äther aufgenommen, mit Wasser
gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Ab-
dampfen des Lösungsmittels i.Vak. blieb ein hellgelbes
Öl zurück, das mit Methanol zu 2,5 g (62 %) farbloser Kris-
talle erstarrte. Schmp.: 117 - 120°C.
Zweimaliges Umkristallisieren aus Methanol erhöhte den
Schmelzpunkt auf 123 - 125°C.

Analyse:

$C_{16}H_{11}ClO_2$	MG	286,7		
Einwaage :		4,083 mg		
Gefunden :	C:	67,28 %	H:	3,75 %
Berechnet:	C:	67,02 %	H:	3,87 %

4-(4-Chlor-phenyl)-2.3.4.5-tetrahydro-1-benzoxepin-
dion-(3.5) (52)

4,0 g (14,0 mMol) 3.α-Epoxy-3-(4-chlor-benzyl)-chromanon-(4) (46) wurden portionsweise in 60 ml eisgekühlte konz. Schwefelsäure eingetragen und das Reaktionsgemisch wie bei 51 weiterbehandelt. Man erhielt 3,2 g (80 %) farbloses Rohprodukt mit Schmp.: 100 - 107°C.

Eine Analysenprobe, erhalten durch zweimaliges Umkristallisieren aus Methanol, schmolz bei 111 - 112°C.

Analyse:

C ₁₆ H ₁₁ ClO ₂	MG	286,7		
Einwaage :		2,994 mg		
Gefunden :	C:	67,65 %	H:	3,74 %
Berechnet:	C:	67,02 %	H:	3,87 %

4-(2-Methoxy-phenyl)-2.3.4.5-tetrahydro-1-benzoxepin-
dion-(3.5) (53)

3,0 g (10,5 mMol) 3.α-Epoxy-3-(2-methoxy-benzyl)-chromanon-(4)⁵² wurden in 50 ml trockenem Benzol gelöst. Nach Zugabe von 5 ml BF₃-Ätherat ließ man drei Tage bei Raumtemperatur stehen und goß anschließend in Wasser. Danach extrahierte man das Produkt mit Äther. Die ätherische Phase wurde solange mit Wasser gewaschen, bis das abfließende Waschwasser farblos blieb. Danach wurde über Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Es blieben 1,7 g (57 %) dunkelrotes Öl zurück, das erst nach längerem Stehenlassen mit Methanol/Äther kristallisierte zu 1,1 g (37 %) braunem Produkt mit Schmp.: 53 - 77°C. Die Verbindung hält beim Umkristallisieren hartnäckig Verunreinigungen fest, Es konnte deshalb keine befriedigende Analyse erhalten werden.

Analyse:

C ₁₇ H ₁₄ O ₄	MG	282,3	
Einwaage :	2,338 mg		
Gefunden :	C: 68,59 %	H: 4,96 %	
Berechnet:	C: 72,33 %	H: 4,89 %	

3-Methoxy-4-(2-methyl-phenyl)-2.5-dihydro-1-benzoxepin-5-on +
5-Methoxy-4-(2-methyl-phenyl)-2.3-dihydro-1-benzoxepin-3-on (54)

3,0 g (11,2 mMol) 4-(2-Methyl-phenyl)-2.3.4.5-tetrahydro-1-benzoxepin-dion-(3.5) (49) wurde in 50 ml eisgekühltem Äther gelöst. Danach gab man 20 ml (50 mMol) 10 proz. ätherische Diazomethanlösung zu und verfuhr weiter wie bei 19. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb in quantitativer Ausbeute ein gelbes Öl zurück, das nicht kristallisiert werden konnte und sich als Gemisch des obigen Isomerenpaares erwies.

Trennungsversuche blieben wegen der großen Ähnlichkeit beider Verbindungen miteinander bislang ohne Erfolg.

Das Öl hält Reste von Lösungsmittel zurück und gibt keine befriedigende Analyse.

Analyse:

$C_{18}H_{16}O_3$	MG	280,3		
Einwaage :	3,554	mg		
Gefunden :	C:	71,92 %	H:	5,34 %
Berechnet:	C:	77,28 %	H:	5,72 %

3-Methoxy-4-(2.4.6-trimethyl-phenyl)-2.5-dihydro-1-benzoxepin-5-on
 + 5-Methoxy-4-(2.4.6-trimethyl-phenyl)-2.3-dihydro-
1-benzoxepin -3-on (55)

In 40 ml eisgekühltem Äther löste man 2,0 g (6,7 mMol) 4-(2.4.6-Trimethyl-phenyl)-2.3.4.5-tetrahydro-1-benzoxepin-dion-(3.5) (48)). Nach Zugabe von 10 ml (12 mMol) Diazomethanolösung wurde wie bei 19 angegeben verfahren. Man erhielt in quantitativer Ausbeute ein farbloses Öl, welches nach zweiwöchigem Stehen kristallisierte zu 1,9 g (90 %) farblosem Rohprodukt mit Schmp.: 92 - 100°C.

Das 1H-NMR-Spektrum zeigte, daß es sich um das Isomerenpaar im Verhältnis 1 : 1 handelte. In dieser Zusammensetzung konnte es aus Methanol auskristallisiert werden und lieferte eine Analysenprobe mit Schmp.: 94 - 100°C.

Analyse:

$C_{20}H_{20}O_3$	MG	308,4	
Einwaage :	4,810 mg		
Gefunden :	C: 77,38 %	H: 6,59 %	
Berechnet:	C: 77,89 %	H: 6,39 %	

3-Methoxy-4-(2-chlor-phenyl)-2.5-dihydro-1-benzoxepin-5-on +
5-Methoxy-4-(2-chlor-phenyl)-2.3-dihydro-1-benzoxepin-3-on (56)

Man löste 2,5 g (8,7 mMol) 4-(2-Chlor-phenyl)-2.3.4.5-tetrahydro-1-benzoxepin-dion-(3.5) (51) in 30 ml eisgekühltem Äther, gab 20 ml (25 mMol) 10 proz. ätherische Diazomethanlösung zu und verfuhr weiter wie bei 19. Es wurde in quantitativer Ausbeute ein farbloses Öl erhalten, das allen Kristallisationsversuchen widerstand und sich als das obige Isomeren-gemisch erwies.

Durch Säulenchromatographie mittels Kieselgel (Laufmittel: Chloroform) wurde eine Analysenprobe erhalten.

Analyse:

$C_{17}H_{13}ClO_3$

MG 300,8

Einwaage :

3,060 mg

Gefunden :

C: 67,82 %

H: 4,44 %

Berechnet:

C: 67,88 %

H: 4,36 %

5-Methoxy-4-(4-chlor-phenyl)-2.3-dihydro-
1-benzoxepin-3-on (57)

3,0 g (10,0 mMol) 4-(4-Chlor-phenyl)-2.3.4.5-tetrahydro-1-benzoxepin-dion-(3.5) (52) wurden in 50 ml eisgekühltem Äther gelöst. Danach gab man 20 ml (25 mMol) 10 proz. ätherische Diazomethanlösung zu und arbeitete weiter wie bei 19 beschrieben. Das erhaltene gelbe Öl kristallisierte nach der Zugabe von Methanol und lieferte 2,8 g (90 %) farbloses Rohprodukt mit Schmp.: 96 - 99°C. Eine Analysenprobe, die durch einmaliges Umkristallisieren aus Methanol erhalten wurde, schmolz bei 98 - 100°C.

Analyse:

$C_{17}H_{13}ClO_3$	MG	300,8		
Einwaage :		3,018 mg		
Gefunden :	C:	67,92 %	H:	4,36 %
Berechnet:	C:	67,88 %	H:	4,36 %

3-(2-Furfuryliden)-chromanon-(4) (58)

3,9 g (26,0 mMol) Chromanon-(4) und 2,5 g (26,0 mMol) Furan-2-aldehyd wurden in 40 ml 96 proz. Äthanol gelöst und wie bei 40 alkalisch kondensiert. Es wurden so 6,0 g (100 %) gelbliches Rohprodukt erhalten vom Schmp.: 92 - 109°C. Das Rohprodukt war noch nicht völlig durchkristallisiert: Nach einwöchigem Stehen wurde eine Schmelzpunkterhöhung auf 117 - 120°C festgestellt.

Umkristallisation aus n-Hexan brachte eine Analysenprobe mit dem Schmp.: 119 - 121°C.

Analyse:

$C_{14}H_{10}O_3$	MG	226,2	
Einwaage :	2,617 mg		
Auswaagen:	5,369 mg CO_2	und	1,238 mg H_2O
Gefunden :	C: 74,40 %		H: 4,69 %
Berechnet:	C: 74,33 %		H: 4,46 %

3-(2-Furfuryliden)-1-thio-chromanon-(4) (trans) (59)

9,3 g (57,0 mMol) 1-Thio-chromanon-(4) und 5,5 g (57,0 mMol) Furan-2-aldehyd wurden in 30 ml 96 proz. Äthanol gelöst und wie bei der Darstellung von 40 kondensiert. Man erhielt 8,0 g (58 %) tiefgelber Kristalle vom Schmelzpunkt 101 - 103°C.

Zur Analyse wurde zweimal aus n-Hexan umkristallisiert, wobei sich der Schmelzpunkt auf 108 - 110°C erhöhte.

Dieselbe Verbindung konnte durch saure Kondensation nur in schlechter Ausbeute erhalten werden.

Analyse:

$C_{14}H_{10}O_2S$	MG	242,3		
Einwaage :	2,840 mg			
Auswaagen:	5,430 mg CO_2	und	1,206 mg H_2O	
Gefunden :	C: 69,34 %		H: 4,20 %	
Berechnet:	C: 69,40 %		H: 4,16 %	

3-(2-Furfuryliden)-1-thio-chromanon-(4) (cis) (60)

9,3 g (57,0 mMol) 1-Thio-chromanon-(4) und 5,5 g (57,0 mMol) Furan-2-aldehyd wurden in 50 ml 96 proz. Äthanol gelöst und wie bei 1 durch Salzsäuregas kondensiert. Nach drei Stunden filtrierte man die ausgefallene Substanz, bei der es sich um 59 handelte, und hob das Filtrat zur Gewinnung der stereoisomeren Verbindung 60 auf.

Darstellung von 60:

Das Filtrat wurde mit gerade soviel Wasser versetzt, daß sich die entstandene Trübung beim Umschütteln eben noch löste. Man verfuhr so mehrere Male im Verlauf zweier Wochen und ließ den Ansatz unverschlossen bei Raumtemperatur stehen. Danach waren Kristalle ausgeschieden, die abfiltriert wurden. Die Ausbeute der Reaktion war schlecht reproduzierbar. Sie bewegte sich bei mehreren Ansätzen zwischen 20 und 50 %. Das Rohprodukt hatte einen Schmelzpunkt von 58 - 63°C; die Analysenprobe, aus Methanol umkristallisiert, schmolz bei 65 - 67°C.

Analyse:

$C_{14}H_{10}O_2S$	MG	242,3	
Einwaage :	3,038 mg		
Auswaagen:	5,764 mg CO_2	und	1,240 mg H_2O
Gefunden :	C: 69,01 %	H:	4,16 %
Berechnet:	C: 69,40 %	H:	4,16 %

Spiro[chromanon-(4)-3.3'-(4'-furyl-(2))-pyrazolin-(2)] (61)

Zu einer Lösung von 5,0 g (22,0 mMol) 3-(2-Furfuryliden)-chromanon-(4) (58) in 100 ml eisgekühltem Äther gab man 40 ml (100 mMol) 10 proz. ätherischer Diazomethanlösung. Dieses Reaktionsgemisch wurde danach eine Woche in den Kühlschrank gestellt. Anschließend wurde der Äther i.Vak. abdestilliert und das zurückbleibende gelbe Öl mit etwas Methanol kristallisiert.

Es wurden so 3,2 g (55 %) gelblicher Kristalle erhalten, die bei 105 - 108°C schmolzen.

Zur Analyse wurde einmal aus Methanol umkristallisiert; der Schmelzpunkt erhöhte sich hierbei auf 109 - 111°C.

Analyse:

$C_{15}H_{12}N_2O_3$	MG	268,3		
Einwaage :	2,747 mg			
Gefunden :	C: 67,33 %	H: 4,51 %	N: 10,45 %	
Berechnet:	C: 67,15 %	H: 4,51 %	N: 10,44 %	

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

=====

- 1) H.A. Staab, Einführung in die theorethische organische Chemie, 4.te Auflage, S.644f.
- 2) G. Schwarzenbach und Ch. Wittwer, Helv. Chim. Acta. 30, 669 (1947).
- 3) G. Briegleb und W. Strohmeier, Angew. Chem. 64, 409 (1952).
- 4) R.S. Rasmussen, P.D. Tunnicliff und R.R. Brattain, J. Amer. chem. Soc. 71, 1068 (1949).
- 5) L.A. Duncanson, J. chem. Soc (London) 1953, 1207.
- 6) E.G. Meck, J.H. Turnbull und W. Wilson, J. chem Soc. (London) 1953, 2891.
- 7) B. Eistert und F. Geiss, Tetrahedron 7, 1 (1959).
- 8) B. Eistert und W. Reiss, Chem. Ber. 87, 108 (1954).
- 9) L.W. Reeves, Can. J. Chem. 35, 1351 (1957).
- 10) J.L. Burdett und M.T. Rogers, J. Phys. Chem. 70, 939 (1966).
- 11) loc. cit. 8).
- 12) M.H. Wassermann und E.V. Dehmlow, J Amer. chem. Soc. 84, 3786 (1962).

- 13) C.H. DePuy und E.F. Zaweski, J. Amer. chem Soc.
81, 4920 (1959).
- 14) Ch. Tamm und R. Albrecht, Helv. Chim. Acta 43, 768 (1960).
- 15) N. Cyr und L.W. Reeves, Can. J. Chem. 43, 3057 (1965).
- 16) A. Yogev und Y. Mazur, J. org. Chemistry 32, 2162 (1967).
- 17) K. Nakanishi, Infrared Absorption Spectroscopy,
San Francisco, 1962 S.65 .
- 18) B. Eistert, F. Haupter und K. Schank, Liebigs Ann. Chem.
665, 55 (1963).
- 19) H.O. House und R.L. Wasson, J. Amer. chem. Soc.
78, 4394 (1956).
- 20) loc. cit. 19).
- 21) loc. cit 18).
- 22) H. Hofmann, Angew. Chem. 77, 864 (1965).
H. Hofmann, Habilitationsschrift, Universität Erlangen-
Nürnberg 1966.
H. Hofmann und H. Westernacher, Chem. Ber. 102, 205 (1969).
- 23) J.A.P. Tyman und R. Pickless, Tetrahedron Letters
(London) 1966, 4993.
- 24) loc. cit 22), Chem. Ber. 102, 205 (1969).

- 25) W.E. Parham und D.G. Weetman, J. org. Chemistry 34, 56 (1969).
- 26) loc. cit 22).
- 27) S. Patai, The Chemistry of the carbonyl group, Vol. 2, Interscience Publishers 1970.
- 28) H.J. Haberstroh, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg 1971.
- 29) loc. cit. 28).
- 30) O. Dann und H. Hofmann, Chem. Ber. 95, 1466 (1962).
- 31) Mit zunehmender Acidität der substituierten Benzaldehyde werden bei der Kondensation in basischem Medium bessere Ergebnisse erhalten.
- 32) E. Weitz und A. Scheffer, Ber. dtsh. chem. Ges. 54, 2327 (1927).
- 33) R. E. Parker und N.S. Isaacs, Chem. Reviews 59, 737 (1959).
- 34) loc. cit. 28).
- 35) loc. cit. 22).
- 36) B. Meier, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg in Arbeit.
- 37) loc. cit 22).

- 38) H. Hofmann, H. Westernacher und H.J. Haberstroh,
Chem. Ber. 102, 2595 (1969).
- 39) B. Appler, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg
1969.
- 40) loc. cit. 30).
- 41) loc. cit. 32).
- 42) loc. cit. 28).
- 43) G.L. Buchanan und D.B. Jhaveri, J. org. Chemistry
26, 4295 (1961).
- 44) R.D. Campbell und H.M. Gilow, J. Amer. chem. Soc.
82, 2389 (1960).
- 45) loc. cit. 44), siehe S.5426.
- 46) R.D. Campbell und W.L. Harmer, J. org. Chemistry
28, 379 (1963).
- 47) M. Gorodetsky, Z. Luz und Y. Mazur, J. Amer. chem.
Soc. 89, 1183 (1967).
- 48) entdeckt von E. Buchner 1890.
- 49) D.D. Keane, K.G. Marathe, W.T. O'Sullivan und
E.M. Philbin, J. org. Chemistry 35, 2286 (1970).
- 50) W.M. Perkin, Liebigs Ann. 148, 24 (1868).
- 51) Organikum, 6. Auflage 1967, S.528.
- 52) loc. cit. 22).

LEBENS LAUF

Bernd Appler,

geboren am 18. Mai 1941 in Schwabach
als Sohn des Handelsvertreters Rolf Appler und seiner
Frau Gretl, geb. Gsaenger.

Verheiratet seit dem 20. August 1966.

Schulbildung und Studium:

1947 - 1951 Volksschule in Georgensgmünd,

1951 - 1960 Oberrealschule in Weißenburg.

Reifezeugnis dieser Schule vom Juli 1960.

Oktober 1960 - Januar 1962 Wehrdienst.

Seit Januar 1962 Studium der Chemie an der Friedrich-
Alexander - Universität Erlangen - Nürnberg.

Diplomchemiker - Vorexamen am 15. Februar 1966

Diplomchemiker - Hauptexamen am 30. Juni 1969.

Seit 1. November 1969 wissenschaftliche Hilfskraft am
Institut für Organische Chemie I der Universität Erlangen-
Nürnberg.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990